

Kinetische Versuche vornehmlich
an schwachsauren
Kunstharzaustauschern

von

ERWIN HÜBNER

Kinetische Versuche
vornehmlich an schwachsauren
Kunstharzaustauschern

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt

von

Erwin Hübner

aus

Rothau

Mai 1959



5349/60

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. G. DICKEL
2. Prof. Dr. G.-M. SCHWAB

Tag der mündlichen Prüfung 29.7.1959

Diese Dissertation wurde im Physikalisch-Chemischen
Institut der Universität München in der Zeit vom
Dezember 1956 bis Februar 1959 angefertigt.

Herrn Professor Dr. G. DICKEL

danke ich herzlich für das Thema, für seine Anregungen
und für seine stetige Hilfsbereitschaft.

Ebenso bin ich dem Vorstand des Instituts

Herrn Professor Dr. G. M. SCHWAB

für die Überlassung des Arbeitsplatzes sowie für lehr-
reiche Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Auch meinem Kollegen Herrn cand.phys. E. TRUERNIT danke
ich für wertvolle Diskussionen über den Aufbau des Meß-
gerätes.

Inhaltsverzeichnis

I)	Einleitung	1
II)	Problemstellung	2
III)	Meßmethode	2
IV)	Experimenteller Teil	5
	a) Meßapparatur	5
	b) Zur Funktion der Apparatur	5
	c) Meßverfahren	12
	d) Beladung des Austauschers	14
	e) Bestimmung des Beladungswertes	16
	f) Bestimmung der Konzentration aus Leitfäh. mssg... 18	
V)	Kinetik der Austauschvorgänge	20
	1) Partikeldiffusion	20
	a) Theoretische Erörterungen	20
	b) Experimentelle Durchführung	22
	c) Versuchsergebnisse	24
	2) Filmdiffusion	41
	a) Theoretische Erörterungen	41
	b) Experimentelle Durchführung und Ergebnisse ... 42	
VI)	Diskussion der Ergebnisse	45
VII)	Zusammenfassung der Ergebnisse	55
	Literaturverzeichnis	57

I) Einleitung

Seit einigen Jahren werden Ionenaustauscher in immer steigendem Maße in Industrie und Technik verwendet. Mit der Vielfalt der Anwendungsmöglichkeiten steigen aber auch die Ansprüche, die man an Ionenaustauscher stellt, und damit wiederum die Verschiedenartigkeit der Austausch selbst. Heute unterscheidet man generell zwischen anorganischen und organischen Austauschern. Letztere teilt man wiederum in stark saure, schwach saure beziehungsweise basische Austauscher ein, wobei natürlich in sämtlichen Gruppen der Gerüstbildner, die die aktive Gruppe tragende Komponente und der Brückenbildner variiert. Hand in Hand mit dem Interesse, das die Industrie den Austauschern entgegenbringt, geht der Wunsch nach genauen Kenntnissen der Ionenprozesse, die beim Austausch stattfinden.

Während man früher glaubte, die Kinetik des Ionenaustausches als bimolekulare Reaktion darstellen zu können, zeigten ADAMSON, MYERS und BOYD (1), daß dies nicht der Fall ist.

G. DICKEL (2) gelang es nach den Ergebnissen von MEYER (3) und nach einem Ansatz von ADAMSON und GROSSMANN (4) eine Reaktionsgleichung abzuleiten, die im Gebiet der Filmdiffusion den Austauschprozeß exakt beschreibt. Dabei erstreckt sich das Gebiet der Filmdiffusion auf niedrige Konzentrationsbereiche. BOYD und Mitarbeiter hatten nun aber

gezeigt, daß bei stark sauren Austauschern mit zunehmender Konzentration der geschwindigkeitsbestimmende Faktor nicht mehr die Filmdiffusion, sondern vielmehr die Partikeldiffusion ist.

II) P r o b l e m s t e l l u n g

Unsere Aufgabe war es nun, die Kinetik an schwach-sauren Kunstharzaustauschern zu untersuchen, insbesondere in Konzentrationsbereichen größer als 1 n. Ferner sollte auch die Kinetik an starksauren Austauschern untersucht werden, um gewisse Vergleichsmöglichkeiten zu haben.

III) M e ß m e t h o d e

Da sich während eines Austauschprozesses die Leitfähigkeit der flüssigen Phase ändert, wurde in allen bisher in unserem Institut in dieser Richtung unternommenen Versuchen der Reaktionsablauf mit Hilfe einer Wheatstone'schen Wechselstrommeßbrücke verfolgt. Auch wir haben nun versucht, mit Hilfe der von GRIMMEIS (5) entwickelten automatischen Wechselstrombrücke Messungen durchzuführen. Dabei stellte sich jedoch heraus, daß bei Messungen in Lösungen der Konzentration 1 n ein Abgleich der Meßbrücke bei jeweiliger Stromlosigkeit spannungsmäßig nicht zu bewerkstelligen war. In der automatischen Wechselstrommeßbrücke von GRIMMEIS war nämlich nur der Abgleich des ohmschen Widerstandes berücksichtigt, nicht dagegen ein gleichzeitiger Abgleich von kapazitiven bzw. induktiven Widerständen. Da aber durch Polarisierung und andere Grenzschichteffekte an den Elektroden der Leitfähig-

keitszelle ein Effekt auftrat, der einer Parallelschaltung eines Kondensators zur Zelle gleichkam, hätte die Meßbrücke auch kapazitiv abgeglichen werden müssen. Wir versuchten nun durch ein Zusatzgerät die Brücke elektronisch abzugleichen. Dieses Vorhaben scheiterte jedoch daran, daß die zu kompensierende Kapazität Werte bis zu 500 nF annahm. Einen anderen Abgleich jedoch als einen auf elektronischem Wege, z.B. das Nachdrehen eines Drehkondensators durch einen gesteuerten Motor, erlaubte die mechanische Trägheit nicht. Die ganze Reaktion dauert nämlich nur rund 150 Sekunden, wobei gewöhnlich in den ersten 20 Sekunden bereits 40-60 % der auszutauschenden Ionen ausgetauscht sind.

Wir mußten daher nach einer neuen Meßmethode suchen, die wir in der 4-EK-Methode des Schweizers SPILNER (6) gefunden haben (siehe Abb.1).

Bei dieser Methode verwendet man Leitfähigkeitszellen mit vier Elektroden. Dabei dienen zwei Elektroden lediglich der Stromzuführung. Die an diesen strombelasteten Elektroden E_1 , E_2 auftretenden elektrochemischen Prozesse und Grenzschichteffekte können jetzt die Widerstandsmessungen nicht mehr beeinflussen, da diese nunmehr über die beiden unbelasteten Elektroden E_3 , E_4 vorgenommen werden.

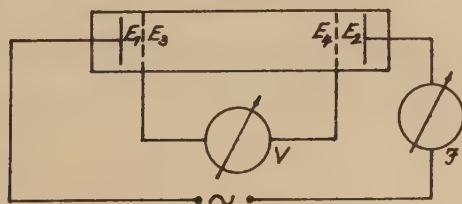


Abb.1

Anstatt nun den unbekannten Widerstand des Elektrolyten an den stromführenden Elektroden E_1 , E_2 in einer Brückenschaltung zu messen, bestimmt man den Spannungsabfall in der Zelle über die beiden Sonden E_3 und E_4 . Dieser Spannungsabfall steht aber mit dem gesuchten Widerstand R_x in folgendem Zusammenhang:

$$R_x = f_1 \cdot \frac{V_1}{I} \quad (1)$$

Dabei ist f_1 eine Zellenkonstante, I die Stärke des fließenden Stromes. Die Zellenkonstante f_1 läßt sich mittels Eichlösungen leicht bestimmen. Man muß also nur noch dafür sorgen, daß die Stromstärke I während einer Messung konstant bleibt, da man ja nur die durch die Änderung des ohmschen Widerstandes des Elektrolyten hervorgerufene Spannungsänderung erfassen will. Das kann man dadurch erreichen, daß man vor die Zelle einen großen Vorwiderstand R_V schaltet. Ist das Verhältnis $R_V : R_x$ sehr groß, so gilt exakt die Beziehung:

$$R_x = f_2 \cdot V_1 \quad (2)$$

Auf dieser Grundlage lassen sich sogar exakte Absolutmessungen aufbauen.

IV) Experimenteller

Teil

a) Meßapparatur.

Es kam bei unseren Messungen also auf die Registrierung von sich zeitlich ändernden ohmschen Widerständen an. Für diese Aufgabe wurde nun eine Apparatur gebaut, die im wesentlichen aus folgenden Teilen bestand:

- 1) ein elektronisch stabilisiertes Netzgerät
- 2) ein Oszillator
- 3) eine Leitfähigkeitszelle
- 4) ein zweistufiger Niederfrequenzverstärker
- 5) ein Röhrenvoltmeter
- 6) ein die Kompensationsspannung erzeugendes Glied
- 7) ein Schreiber (der bereits vorhanden war).

b) Zur Funktion der Apparatur.

Zur Stromversorgung wurde ein Netzgerät (s.Abb.2) der üblichen Bauweise verwendet. Zur elektronischen Stabilisation ist zu sagen, daß die Heizung der Röhren EL 34 und EF 94 von zwei eigenen Heiztrafos besorgt wird, die mit einem eigenen Schalter, der zugleich das Röhrenvoltmeter betätigt, einzuschalten ist. Das Drehpotentiometer P_1 , mit dessen Hilfe man das Potential des Steuergitters der Querröhre (EF 94) regeln kann, erlaubt die abzunehmende stabilisierte Spannung zu variieren.

Abb. 2

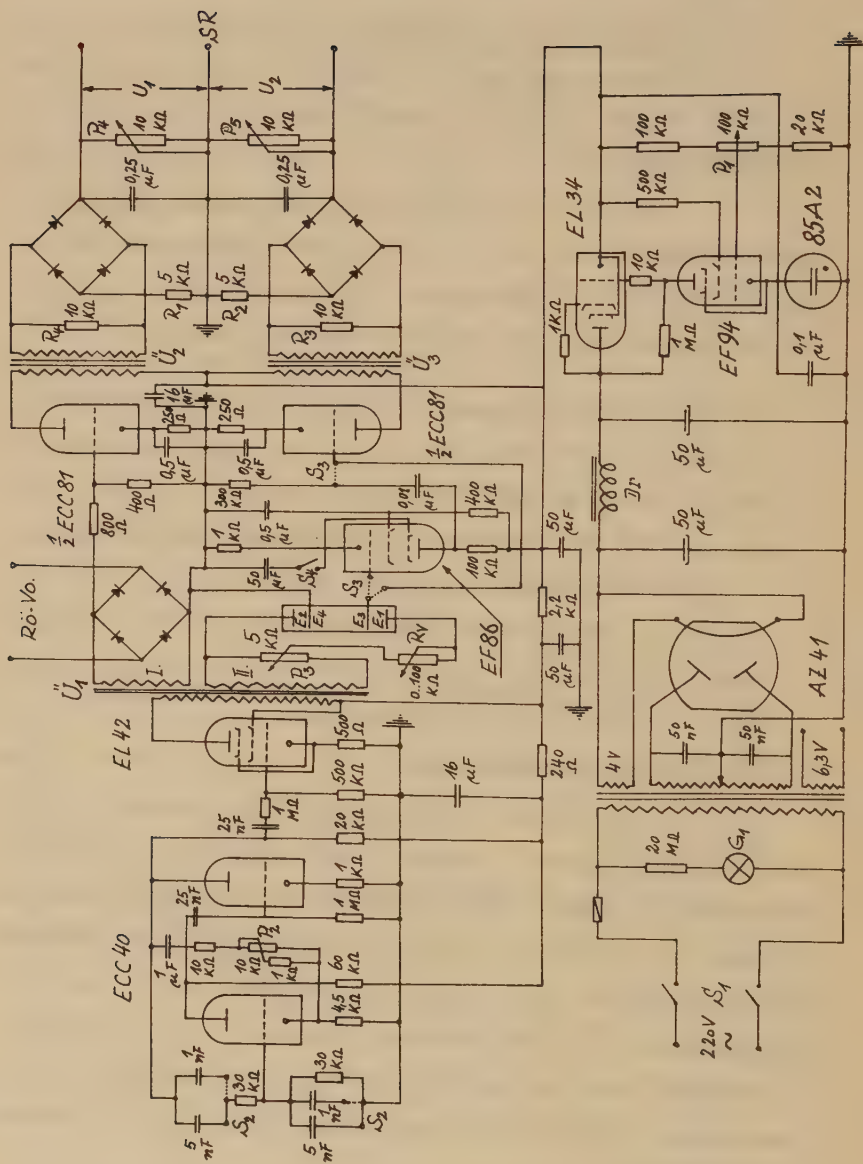
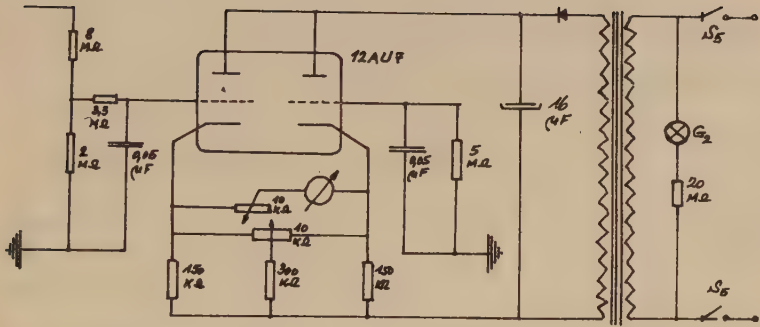
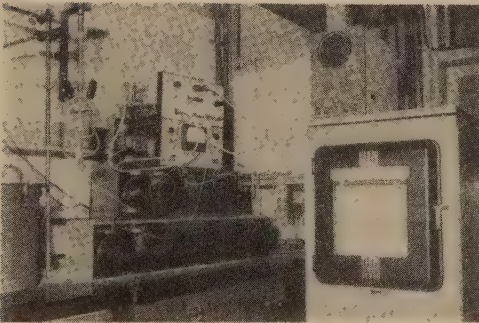


Abb. 3



RÖHRENVOLTMETER

Abb. 4.



GESAMTANSICHT DER APPARATUR

Bei dem Oszillator handelt es sich um einen einfachen zweistufigen Widerstandsverstärker (EEC 40) mit einem frequenzbestimmenden Phasendrehglied (Wien'sche Brücke). Mit Hilfe des Schalters S_2 konnten in der Wien'schen Brücke jeweils zwei einander entsprechende Kapazitäten ausgetauscht werden, so daß der Generator entweder mit 1000 Hz oder mit 5000 Hz schwingt. Die erzeugte Wechselspannung wurde in einer mit der Endpentode EL 42 bestückten Leistungsstufe verstärkt. Um eine gute Spannungsstabilität zu gewährleisten, wurde der Oszillator einmal mit einer stabilisierten Spannung gespeist, zum anderen ließ sich mit Hilfe von P_2 der Klirrfaktor verringern. Auf diese Weise konnte man sicher sein, daß sich die Spannung und damit auch der Strom während des Betriebes nicht änderten. Der Übertrager U_1 war sekundärseitig so gewickelt, daß man zweimal Wechselspannung verschiedener Größe entnehmen konnte. Die Wicklung I, die nur wenig Spannung abgab, wurde einmal dazu benutzt, um mit Hilfe eines Röhrenvoltmeters die Oszillatorspannung ständig überprüfen zu können, zum anderen dazu, um eine gewisse Kompensationsspannung zu erzeugen. Diese Kompensationsspannung gestattete es nämlich, die Schreiberstellung beliebig zu ändern. Das Voltmeter war so ausgelegt, daß eine Eingangsspannung von ca. zwei Volt einen Vollausschlag zur Folge hatte. Die Wicklung II wurde dazu benutzt, den Meßkreis, in dem die Leitfähigkeitszelle liegt, zu speisen. Dabei wirkt das Potentiometer P_3 über das Übersetzungsver-

hältnis von $\ddot{U}_1$ als Außenwiderstand für die Pentode EL 42. Außerdem gestattete das Potentiometer P_3 noch die Spannung des Meßkreises zu verändern. Nachdem es sich hier also um eine Messung der Spannungsänderung handelt, wurde eine Sonde E_3 geerdet, wogegen die andere Sonde E_4 direkt mit dem Steuergitter einer Verstärkerröhre verbunden wurde. Eine direkte Ankopplung ist deswegen notwendig, weil ein leistungsloses Messen verlangt wird.

Der Verstärker ist ein zweistufiger Widerstandsverstärker, dessen eine Stufe mit Hilfe des Schalters S_3 abgeschaltet werden konnte. Er ist demnach imstande, einen Verstärkungsfaktor von 40 bzw. von 1200 zu liefern. Schalter S_3 gestattet außerdem die Spannungsgegenkopplung der Röhre EF 86 aufzuheben, wodurch der Verstärkungsfaktor sich noch auf das rund 4000-fache erhöht. Eine Änderung der Spannung zwischen E_3 und E_4 wird also je nach Bedarf um den Faktor 40, 1200, bzw. 4000 verstärkt.

Hinter die zweite Verstärkerstufe wurde in deren Anodenleitung eine Anzapfung gelegt, die es gestattet, an dieser Stelle mit Hilfe eines Oszillographen die Sinusform der Wechselspannung zu überprüfen. Ist nämlich die Sinuswelle verzerrt, so ist das Eingangssignal zur zweiten Verstärkerstufe ($1/2$ ECC 81) zu groß. Wir befinden uns also im oberen Teil der J_A/U_G -Kennlinie, wo sie bereits in einen waagrechten Verlauf übergeht. Die Verstärkung ist hier nicht mehr linear - das Meßergebnis nicht mehr reproduzierbar. Man kann also durch den Oszillographen erkennen, welcher Verstär-

kungsfaktor angebracht ist.

Durch den Übertrager $\bar{U}_2$ bzw. $\bar{U}_3$ wird die Wechselfspannung von der Anodenspannung getrennt. Die Widerstände R_3 bzw. R_4 sind auch hier für je eine Hälfte der ECC 81 über das Übersetzungsverhältnis die entsprechenden Außenwiderstände. Die entkoppelte, verstärkte Wechselfspannungsänderung wird nun gleichgerichtet (Vollweggleichrichtung). Das geschieht durch je zwei Duodioden (EAA 91). Die gleichgerichtete Spannung wird gesiebt und zum Schreiber SR geleitet. Die Widerstände R_1 und R_2 dienen lediglich der Symmetrierung. Mit Hilfe des Potentiometers P_5 kann die Empfindlichkeit des Schreibers gesteuert werden. Hat nämlich P_5 große Werte, ist auch der Spannungsabfall an P_5 groß und hat damit ein großes Abweichen des Schreibers von der Nullstellung zur Folge. Umgekehrt verhält es sich entsprechend. (siehe Abb.2.)

Als Schreiber wurde von uns ein Speedomax der Firma LEEDS and NORTHRUPP verwendet. Dieses Gerät besitzt mehrere Spannungsbereiche, so daß man je nach der zu erwartenden Elongation des Schreibers den geeigneten Bereich einstellen kann.

Die Meßgenauigkeit der Apparatur beträgt rund 0,3%, eine Genauigkeit, die für unsere Zwecke völlig ausreichend ist, wenn man bedenkt, daß sich der Widerstand der Zelle wegen der durch die Austauscherkörner hervorgerufenen Inhomogenität der Lösung oft nicht genauer als auf 1-2% bestimmen läßt.

Bei der Benützung der GRIMMEISS'schen Zelle zeigte sich, daß der Schreiber während einer Messung sehr rasch um einen Mittelwert pendelt. Dies wurde dadurch hervorgerufen, daß sich zwischen den Sonden pro Zeiteinheit verschieden viele Körner befanden. Um diese Schwankungen nun zu unterdrücken, wurde eine neue Zelle konstruiert. Sie war so gebaut, daß einerseits eine gute Durchmischung gegeben war, andererseits aber in die Meßstrecke nur der hinsichtlich seiner Leitfähigkeit veränderte Elektrolyt gelangen konnte. Die folgende Abbildung 5 zeigt einen Querschnitt durch die benutzte Zelle:

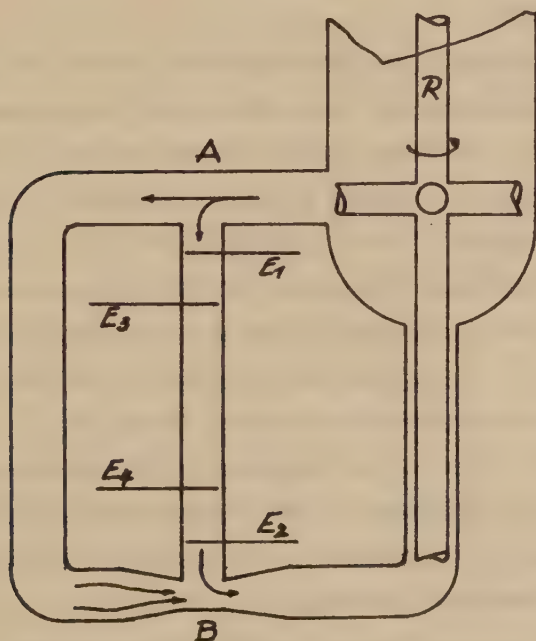


Abb. 5

Ein Saugrührer R besorgt die Durchmischung und Umwälzung der Flüssigkeit. Die vier Elektroden sind in einer Nebenschlußleitung der Zelle angeordnet. Die Verengung bei B sorgt hier für eine größere Durchflußgeschwindigkeit als an anderen Stellen des Kreislaufes. Dadurch tritt bei B in dem Nebenschluß ein Unterdruck auf, sodaß bei A Flüssigkeit angesaugt wird. An dieser Stelle sorgt außerdem ein Platinnetz dafür, daß in die Meßstrecke keine Austauscherkörner gelangen können. Mit Zellen dieser Bauart erzielen wir einen glatten Kurvenverlauf im Schreiber.

c) Meßverfahren.

Zuerst wird mit den beiden Netzschaltern S_1 und S_5 das Gerät eingeschaltet. Man läßt es nun circa eine halbe Stunde laufen. In dieser Zeit hat sich an den Widerständen ein Gleichgewichtszustand zwischen Erwärmung und Wärmeabstrahlung eingestellt, so daß die während eines Versuches unerläßliche Spannungskonstanz des Oszillators gewährleistet ist. Nun gibt man die Lösung, deren Me-Ionen ausgetauscht werden sollen in die Leitfähigkeitszelle und thermostiert dieselbe in einem Höppler-Thermostaten. Ebenso thermostiert man die entsprechende Austauschprobe. Nach einiger Zeit schaltet man den Speedomax an. Der Schreiber muß nun eine senkrechte Linie aufzeichnen. Tut er das nicht, so schwankt entweder die Oszillatorspannung, wovon man sich durch einen Blick auf das Röhrenvoltmeter leicht überzeugen kann, oder,

und das ist bei Versuchen bei höherer Temperatur fast immer der Fall, die Lösung hat noch nicht die gewünschte Temperatur erreicht. In beiden Fällen muß man einfach noch etwas warten. Ist nun aber die aufgezeichnete Linie senkrecht, so stellt man jetzt durch Drehen an P_4 den Schreiber an die rechte oder linke Kante des Papierstreifens im Speedomax, je nachdem ob der Austausch eine Verschlechterung oder Verbesserung in der Leitfähigkeit des Elektrolyten zur Folge haben wird. Darauf schüttet man die Probe, möglichst auf einmal in die Lösung. Der Schreiber weicht nun je nach Konzentration des Elektrolyten langsamer oder schneller von dem Anfangswert ab um nach Beendigung der Reaktion wieder in einen konstanten Endwert einzumünden. Die gezeichnete Linie ist wieder senkrecht. Der Speedomax wird abgeschaltet und die Zelle mit einem Dekadenwiderstand vertauscht. Dabei darf am Gerät selbst keine Schalterstellungsänderung vorgenommen werden, um die Verhältnisse während der Messung nicht zu ändern. Darauf wird der Speedomax wieder angeschaltet und der Dekadenwiderstand so lange geändert, bis der Schreiber dieselbe Stellung wie zu Beginn des Versuches hat. Man kann jetzt den Ohmwert am Dekadenwiderstand ablesen. Genauso wird der Ohmwert vom Endpunkt der aufgezeichneten Kurve ermittelt. Da man während der Messung stets im linearen Verstärkungsbereich (Oszillograph!) blieb, kann man zu jedem beliebigen Kurvenpunkt den entsprechenden Ohmwert leicht errechnen.

Der Speedomax ist so angeschaltet, daß eine Leitfähigkeitsverschlechterung einen Ausschlag nach rechts, eine Leitfähigkeitsverbesserung des Elektrolyten einen Ausschlag des Schreibstiftes nach links zur Folge hat.

d) Beladung des Austauschers.

Wie bereits erwähnt, sollen in erster Linie schwach saure Austauscher gemessen werden. Die Beladung von starksauren Austauschern wurde von meinen Vorgängern schon erschöpfend behandelt, sodaß wir hier auf die Arbeiten von MEYER (3), v.NIECIECKI (9) und GRIMMEIS (5) verweisen können.

Die Beladung von schwachsauren Austauschern kann folgendermaßen vorgenommen werden: Zunächst sei erwähnt, daß schwachsaure Austauscher von den Herstellern stets in der Na-Form geliefert werden. Der Austauscher wird erst mit dest. Wasser gewaschen, um etwaige Verunreinigungen vom Produktionsgang her zu entfernen. Darauf wird er im Gegenstromprinzip mit einer ca. 2 n Lösung des betr. Ions beladen. Da der industrielle Austauscher gewöhnlich nur wenig beladen ist, ist es angebracht, die regenerierende Lösung leicht alkalisch zu machen und bei einem p_H -Wert von 8 zu arbeiten. Den Endpunkt der Beladung erkennt man daran, daß man nach Spülen der Säule mit destilliertem Wasser nochmals mit einer Lösung von genau festgelegtem p_H -Wert regeneriert. Ist dann der p_H -Wert des Eluats genau so groß, wie der der aufgegebenen Lösung, so ist die Beladung des Austauschers beendet. Den jeweili-

gen p_H -Wert stellt man am leichtesten mit einem p_H -Meter von BECKMANN fest. Diese Art der Beladung empfiehlt sich allerdings nur dann, wenn man die Struktur des Austauschers kennt und aus diesem Grunde sicher sein kann, daß im alkalischen Gebiet keine sonstigen Reaktionen als die an der funktionellen Gruppe auftreten. Kennt man die Struktur des Austauschers nicht, ist es sicherer, die vorhandenen Na-Ionen gegen die in Frage kommenden Me-Ionen auszutauschen, auch wenn der Beladungswert dann klein sein sollte. Den Austauscher mit Säure zu behandeln empfiehlt sich nicht, da wegen der kleinen Dissoziationskonstanten seiner funktionellen Gruppe später ein Beladen im Neutralen fast unmöglich ist. Den Endpunkt bei einer Umladung erkennt man daran, daß im Eluat keine Na-Ionen mehr nachgewiesen werden (Flammenprobe).

Ist die Beladung des Austauschers beendet, wird wieder mit destilliertem Wasser gespült. Darauf nimmt man die Probe aus der Beladungssäule und bringt sie in einen Exsiccator, in dessen Fuß sich gesättigte Mg-Acetatlösung und Bodenkörper befindet. Darauf wird der Exsiccator evakuiert. Der Austauscher bleibt nun solange in dem Exsiccator, bis seine Feuchtigkeit dem im Exsiccator herrschenden Dampfdruck entspricht. Den Endpunkt dieser Angleichung prüft man dadurch, daß eine abgewogene Probe ihr Gewicht nicht mehr verändert. Das Einstellen dieser relativen Feuchtigkeit nimmt je nach Austauscherart drei bis fünf Wochen in Anspruch. Nach dieser Zeit hat dann der

Austauscher die relative Feuchtigkeit von 65%. Ein solcher Wert ist bei späteren Angaben als Bezugspunkt wichtig.

e) Bestimmung des Beladungswertes.

Unter dem Beladungswert verstehen wir eine Zahl, die angibt, wieviel Val Me-Ionen ein Gramm Austauscher trägt.

Der Beladungswert wurde von uns für jede Ionenbeladung eigens experimentell ermittelt. Ein Gramm Austauscher bestimmter Ionenbeladung und der relativen Feuchtigkeit von 65% wurde in einem Frittengefäß mit genau 100 ml 1 n-Salzsäure langsam eluiert. Dann wurde mit der gleichen Menge destilliertem Wasser gespült. Das Eluat wurde nun auf Salzsäure titriert. Die Differenz zwischen dem Säuregehalt der 1 n-Lösung und dem des Eluats kann nur vom Austausch $RMe + H^+ \rightarrow RH + Me^+$ herrühren. Die Differenz gibt also unmittelbar den Beladungswert bei 65% rel. Feuchtigkeit des Austauschers.

Daß beim Eluieren von 1 g Austauscher mit 100 ml 1 n-HCl der Austauscher vollständig umgeladen wurde, prüften wir dadurch, daß der bereits einmal eluierte Austauscher noch einmahl mit Salzsäure behandelt wurde. In dem nunmehr erhaltenen Eluat versuchten wir wieder eine Differenz des Säuregehaltes festzustellen. Der Säuregehalt war aber nun

stets der gleiche. Versuche in dieser Richtung haben gezeigt, daß schon eine Menge von 50 ml 1 n-Lösung genügt, um 1 g Austauscher vollständig umzuladen.

Das von GRIMMEIS angewandte Neutralisationsverfahren zur Bestimmung des Beladungswertes für Wasserstoff und darauffolgende Umrechnung für andere Ionenarten konnte hier wegen dem gewöhnlich schwach sauren Charakter des Austauschers nicht angewandt werden. Außerdem erscheint die Errechnung verschiedener Beladungswerte aus dem Beladungswert für Wasserstoff nicht ganz exact, da hierbei stillschweigend vorausgesetzt wurde, daß die Hydrathülle der Alkaliionen bei gleicher relativer Feuchtigkeit gleich groß ist, was aber nicht zutrifft.

Tabelle 1

Beladungswerte für verschiedene Austauscher.

Ion	CNO-Austauscher	LEWATIT S 100
K	2,87	3,08
Na	2,30	3,10
Li	2,60	3,24

Den Beladungswert benötigt man einmal zur mengenmäßigen Bestimmung der Austauscherproben bei der Filmdiffusion, zum anderen bei der Berechnung der Aktivierungsenergie im Gebiet der Partikeldiffusion. Vom technischen Standpunkt aus gesehen dient der Beladungswert mit zur Beurteilung der Güte des Austauschers.

f) Bestimmung der Konzentrationen aus den Leitfähigkeitsmessungen.

Mischt man zwei Lösungen L_1 und L_2 in verschiedenen Verhältnissen miteinander, wobei die Summe von Me_1 und Me_2 in Val stets konstant bleibt, so stellt man fest, daß die spezifischen Leitfähigkeiten K_i der Mischungen aufgetragen zu den Mischungsverhältnissen c_i auf einer Geraden liegen (siehe Abb. 6).

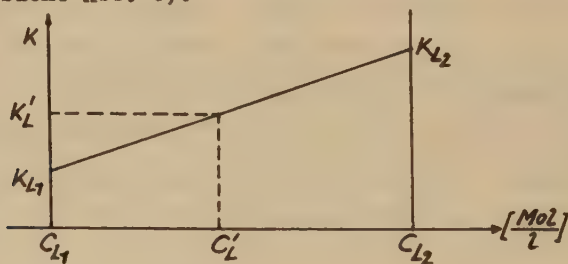


Abb. 6

Da die Gesamtkonzentration in der Lösung immer konstant bleibt, besteht zwischen K und den entsprechenden Konzentrationen folgender Zusammenhang:

$$\frac{c'_L}{K'_L - K_{L_1}} = \frac{c_{L_2}}{K_{L_2} - K_{L_1}} \quad (3)$$

Für die Konzentration c'_L erhält man also:

$$c'_L = \frac{K'_L - K_{L_1}}{K_{L_2} - K_{L_1}} \cdot c_{L_2} \quad (4)$$

Da sich während einer Austauschreaktion die Leitfähigkeit der flüssigen Phase bis zu einem konstanten Endwert ($K_{L_2} = K^\infty$), ($c_{L_2} = c^\infty$), ständig ändert, gilt also für

irgend eine Konzentration c mit zugehörigem K analog der obigen Darstellung

$$c = \frac{K - K_L}{K^\infty - K_L} \cdot c^\infty \quad (5)$$

Das Verhältnis der Konzentrationen c/c^∞ ergibt sich zu

$$c/c^\infty = \frac{K - K_L}{K^\infty - K_L} \quad (6)$$

Ändert sich die Widerstandskapazität der Zelle bei Zugabe der Austauscherprobe nicht, (und das ist der Fall bis ungefähr 3 g Austauscherzugabe) so kann der eben gefundene Ausdruck über die Beziehung $K = f/R$ umgeformt werden zu

$$\frac{N}{N^\infty} = \frac{1/R - 1/R_L}{1/R^\infty - 1/R_L} = \frac{R_L - R}{R} \cdot \frac{R^\infty}{R - R^\infty} = (R_L/R - 1) \cdot a_1 \quad (7)$$

Dies gilt also für den Fall, daß die Leitfähigkeit während des Austausches besser wurde; sinkt die Leitfähigkeit hingegen ab, so erhält man entsprechend:

$$N/N^\infty = (1 - R_L/R) \cdot a_2, \text{ wobei } a_2 = \frac{R^\infty}{R^\infty - R_L} \text{ ist.} \quad (8)$$

Um also die gewünschten Aussagen über den Austauschprozeß machen zu können, muß man weder die Zellenkonstante f noch die spezifische Leitfähigkeit bestimmen. Eine genaue Registrierung der Widerstandsänderungen genügt völlig.

V. Kinetik der Austauschvorgänge

1) Partikeldiffusion

a) Theoretische Erörterungen.

Wir griffen hier auf die von BOYD und Mitarbeitern unter speziellen Voraussetzungen angegebene Gleichung zurück. Nimmt man nämlich an, daß der Austauscher kugelförmig ist und wenn es gelingt, die Anfangskonzentration des austauschenden Ions in der Lösung konstant zu halten, so haben BOYD und Mitarbeiter gezeigt, daß die Gleichung der Diffusion durch einen festen Körper exakt gelöst werden kann.

Ausgehend vom 2. Fick'schen Gesetz

$$(\partial u / \partial t) = D^i (\partial^2 u / \partial r^2) \quad (9)$$

wobei $u = c^f \cdot r$ ist, wenn r der Radius der Kugeloberfläche, c^f die Konzentration im Austauscher und D^i der Diffusionskoeffizient ist, gelangten BOYD und Mitarbeiter über einen Lösungsweg von BARRER und unter Berücksichtigung einiger mathematischer Zusammenhänge schließlich zu folgender Gleichung:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot e^{-\frac{D^i \pi^2 n^2 t}{r_0^2}} \quad (10)$$

dabei ist $F = Q/Q^\infty$, Q seinerseits stellt den zu irgend einer Zeit vom Austauscher absorbierten Gesamtbetrag

dar. Für die Auswertung von Meßreihen war diese Gleichung jedoch etwas unhandlich. Aus diesem Grunde hatte bereits BOYD und später REICHENBERG die Gleichung (10) als Funktion von Bt mit $B = D \cdot \pi^2 / r^2$ ausgerechnet und die berechneten F-Werte gegen die zu ihnen gehörenden Bt-Werte aufgetragen. Folgende Tabelle gibt diesen Zusammenhang wieder:

Tabelle 2.

Bt	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,08	0,10	0,15
F	0,09	0,125	0,155	0,180	0,205	0,225	0,265	0,30	0,365
Bt	0,20	0,25	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	1,0
F	0,420	0,462	0,497	0,555	0,605	0,650	0,690	0,72	0,775
Bt	1,20	1,30	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50		
F	0,818	0,865	0,865	0,915	0,950	0,970	0,980		

Zu jedem experimentell gefundenen Wert F kann man mit Hilfe der Tabelle den zugehörigen Bt-Wert finden. Gehorchen nun die Meßergebnisse der Gleichung (10), so müssen die Bt-Werte, aufgetragen gegen die zu den F-Werten gehörenden Zeiten t eine Gerade ergeben. Die Steigung dieser Geraden ist dann B. Aus ihr läßt sich nun bei gegebenem Radius der Austauscherkörner der gesuchte Diffusionskoeffizient berechnen.

B o y d und Mitarbeiter konnten durch eine ent-

sprechende experimentelle Anordnung erreichen, daß die Konzentration des austauschenden Ions in der flüssigen Phase weitgehend konstant blieb. Unsere Methode hing aber von einer Änderung der Konzentration in der flüssigen Phase ab. Aus diesem Grunde haben wir analog GRIMMEIS die Versuche so gestaltet, daß die Proben während eines Austausches völlig umgeladen wurden. Für den Austauscher bedeutete das praktisch eine gleichbleibende Außenkonzentration. Unter dieser Voraussetzung ist dann eine Prüfung der Ergebnisse auf Partikeldiffusion mit Hilfe der BOYD-schen Methode wieder möglich.

b) Experimentelle Durchführung.

Nachdem von GRIMMEIS festgestellt worden war, daß die Partikeldiffusion in Konzentrationsbereichen größer 1 n allein der geschwindigkeitsbestimmende Faktor ist, haben wir unsere Versuche in diesen Konzentrationsgebieten durchgeführt.

Abb. 7-12 zeigen den Austausch von Kalium, Natrium und Lithium gegeneinander bei Temperaturen von 20° und 40°C. Als Austauscher wurde der schwachsaure CNO-Austauscher verwendet, dessen funktionelle Gruppe Phenoxyessigsäure ist. Der Austauscher lag in granulierter Form vor. Es wurde vornehmlich eine Fraktion zwischen 0,4 - 0,6 mm Durchmesser verwendet.

Als nächster Austauscher wurde LEWATIT S 100 unter den gleichen Versuchsbedingungen durchgemessen. LEWATIT S 100 ist ein starksaurer Austauscher mit Sulfonsäure als funktioneller Gruppe. Dieser Austauscher lag kugelförmig vor. Abb. 7-12 zeigen die graphische Darstellung der Austauschvorgänge.

Weiter wurde der Austausch Proton gegen Kalium, Natrium und Lithium an den schwachsauren Austauschern von BAYER No. 4548 mit 5% DVB und No. 4549 mit 8% DVB bei 20°C untersucht. Bei diesen Austauschern handelt es sich um Acrylsäuremethylesterpolymerisaten in Gel-Form, die mit NaOH verseift wurden. Hier interessierte die Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit vom Vernetzungsgrad, der durch den Prozentgehalt an einpolymerisiertem Divinylbenzol (DVB) gekennzeichnet wird. Die beiden Austauscher waren kugelförmig. Wir verwendeten Körner mit einem Durchmesser von 0,4 - 0,55 mm. Abb. 13-14 zeigen die Ergebnisse.

Schließlich wurde noch an einem starksauren hochporösen Polystyrolsulfonsäure-Austauscher No. 20/50 mit 20% DVB der Austausch Proton gegen die Alkalien untersucht. Die Versuche wurden bei 20° und 35°C durchgeführt, mit einer kugelförmigen Fraktion, deren Durchmesser 0,5 - 0,6 mm betrug: Abb. 15-17.

Für jede Austauschersorte wurden die Versuche,

bei denen die flüssige Phase 1 n LiCl war, auch bei einer Konzentration des LiCl von 2 n durchgeführt. Die Kongruenz dieser Versuchsergebnisse mit denen bei 1 n ist so gut, daß eine eigene graphische Darstellung nicht vorgenommen wurde. Da weiterhin nicht einzusehen ist, daß das LiCl gegenüber den anderen Alkalichloriden eine Sonderstellung einnimmt, wurde auf weitere experimentelle Bestätigungen der theoretischen Betrachtung - in der Reaktionsgleichung für die Partikeldiffusion fehlt nämlich ein konzentrationsabhängiges Glied - verzichtet.

Bei allen Versuchen wurde darauf geachtet, daß relative Feuchtigkeit und Temperatur der Austauscherproben mit Feuchtigkeit und Temperatur der Lösung übereinstimmte (Vergl. Dissertation von GRIMMEIS).

c) Versuchsergebnisse.

1. Vergleicht man die entsprechenden Kurven der Abb. 7 - 12 miteinander, so zeigt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Ionenart der flüssigen Phase beim schwachsauren CNO-Austauscher dann klein ist, wenn sie beim starksauren LEWATIT S 100 gerade groß ist. Eine Gegenüberstellung der entsprechenden Diffusionskoeffizienten läßt diesen Sachverhalt besonders gut erkennen. Die Diffusionskoeffizienten für die einzelnen Austauschvorgänge berechnen sich nach folgender Beziehung:

$$D^i = \frac{tg\alpha \cdot r^2}{\tau^2}$$

Dabei ist $tg\alpha$ aus dem jeweiligen Bt-T-Diagramm zu entnehmen. Die so errechneten Diffusionskoeffizienten sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3

Diffusionskoeffizienten

Austausch	T°C	CNO-Austauscher	LEWATIT S 100
LiR + K ⁺	20°	59,1 · 10 ⁻⁶ ($\frac{cm^2}{sek}$)	131,0 · 10 ⁻⁶ ($\frac{cm^2}{sek}$)
LiR + Na ⁺	"	89,0 "	74,3 "
NaR + K ⁺	"	51,8 "	128,0 "
NaR + Li ⁺	"	183,0 "	84,6 "
KR + Na ⁺	"	89,8 "	72,8 "
KR + Li ⁺	"	192,0 "	72,5 "
LiR + K ⁺	40°	68,3 · 10 ⁻⁶ ($\frac{cm^2}{sek}$)	181,9 · 10 ⁻⁶ ($\frac{cm^2}{sek}$)
LiR + Na ⁺	"	100,8 "	207,0 "
NaR + K ⁺	"	58,1 "	307,0 "
NaR + Li ⁺	"	205,1 "	106,4 "
KR + Na ⁺	"	111,3 "	154,5 "
KR + Li ⁺	"	221,0 "	107,5 "

Zu diesen Werten ist noch zu bemerken, daß in allen Fällen mit einem mittleren Radius von 0,25 mm gerechnet wurde, bis auf die Reaktionen LiR + K⁺ und LiR + Na⁺, bei denen der Radius der Körner rund 0,4 betrug.

CND-AUST., LEWATIT S 100
1mKCl + RU, $\pm 20^{\circ}\text{C}$, $\pm 40^{\circ}\text{C}$.

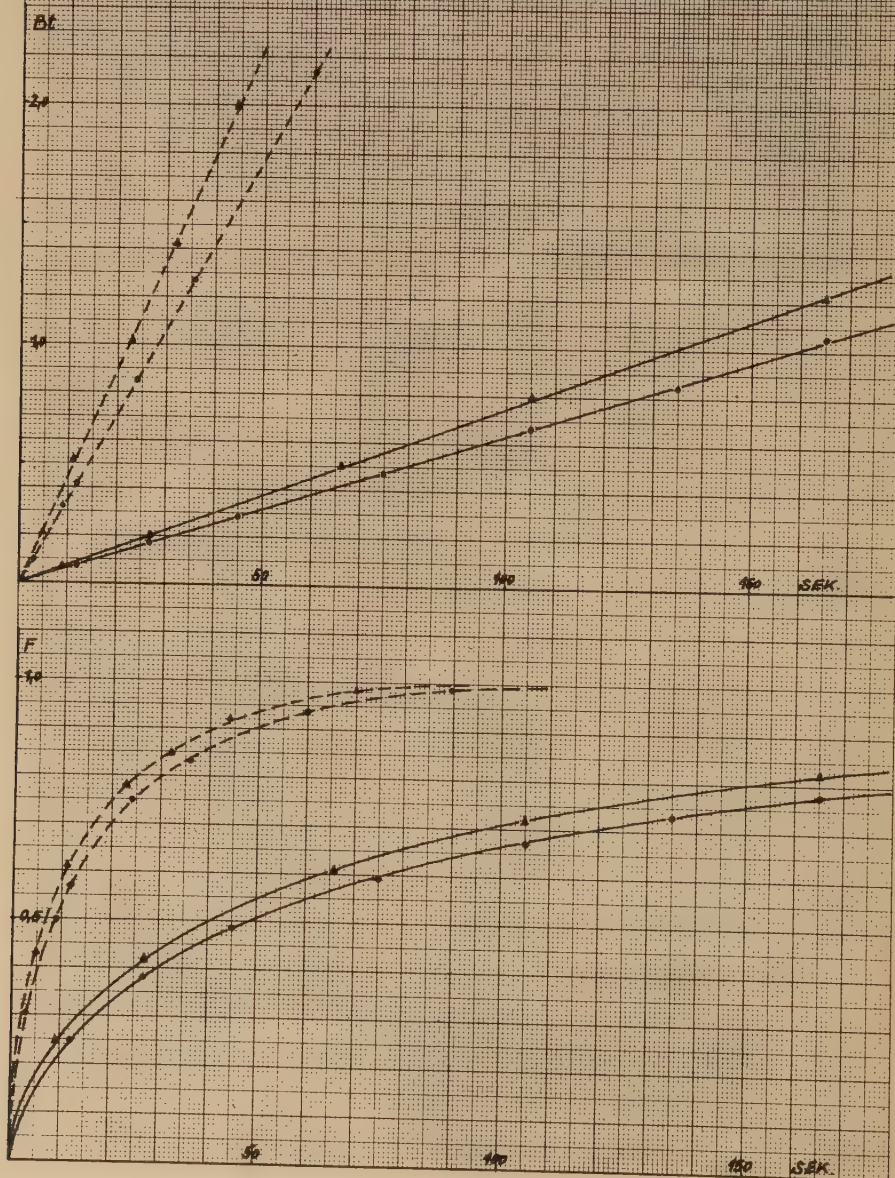


Abb. 8.

— CNO-AUST, — LEWATIT S 100
mLCL-RK, 20°C; 40°C

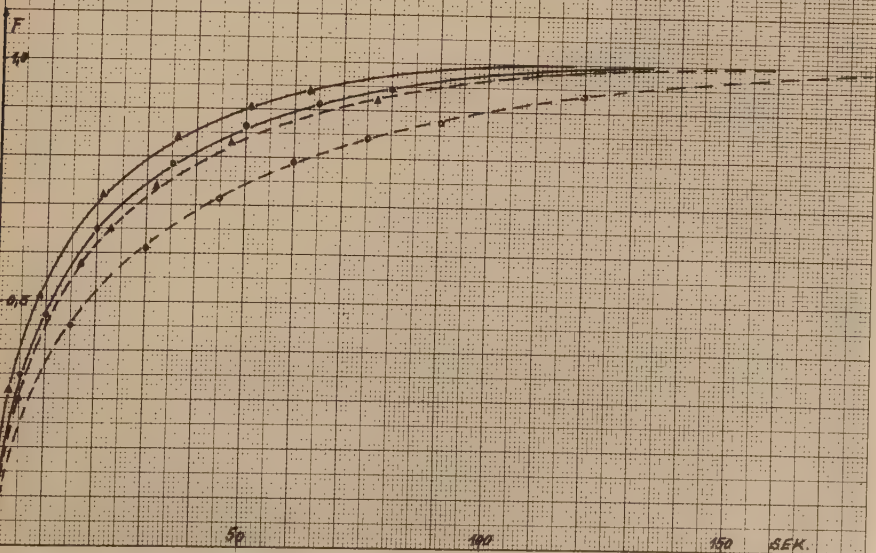
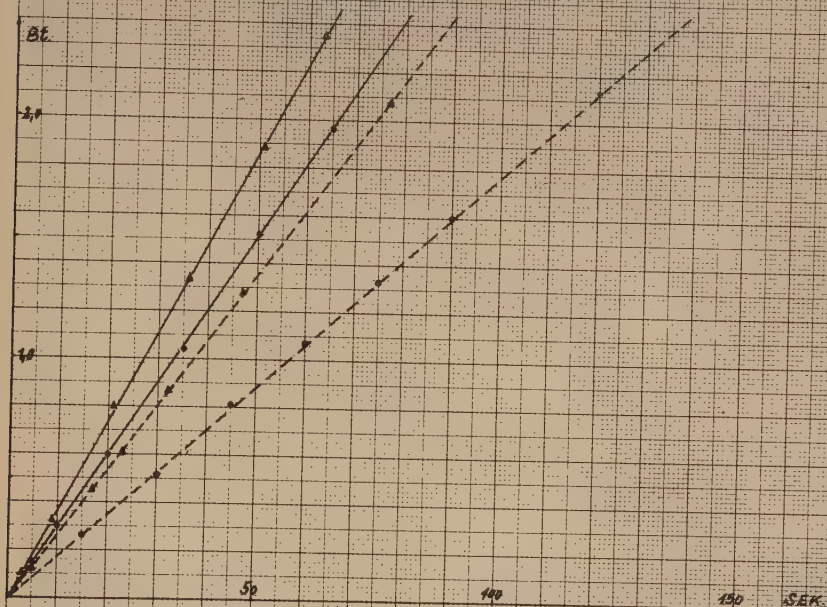


Abb. 9

— CNO-AUST — — — LEWATT S-100
 $1n\text{KCl} + \text{RNA}$; 20°C ; $\nabla 40^{\circ}\text{C}$

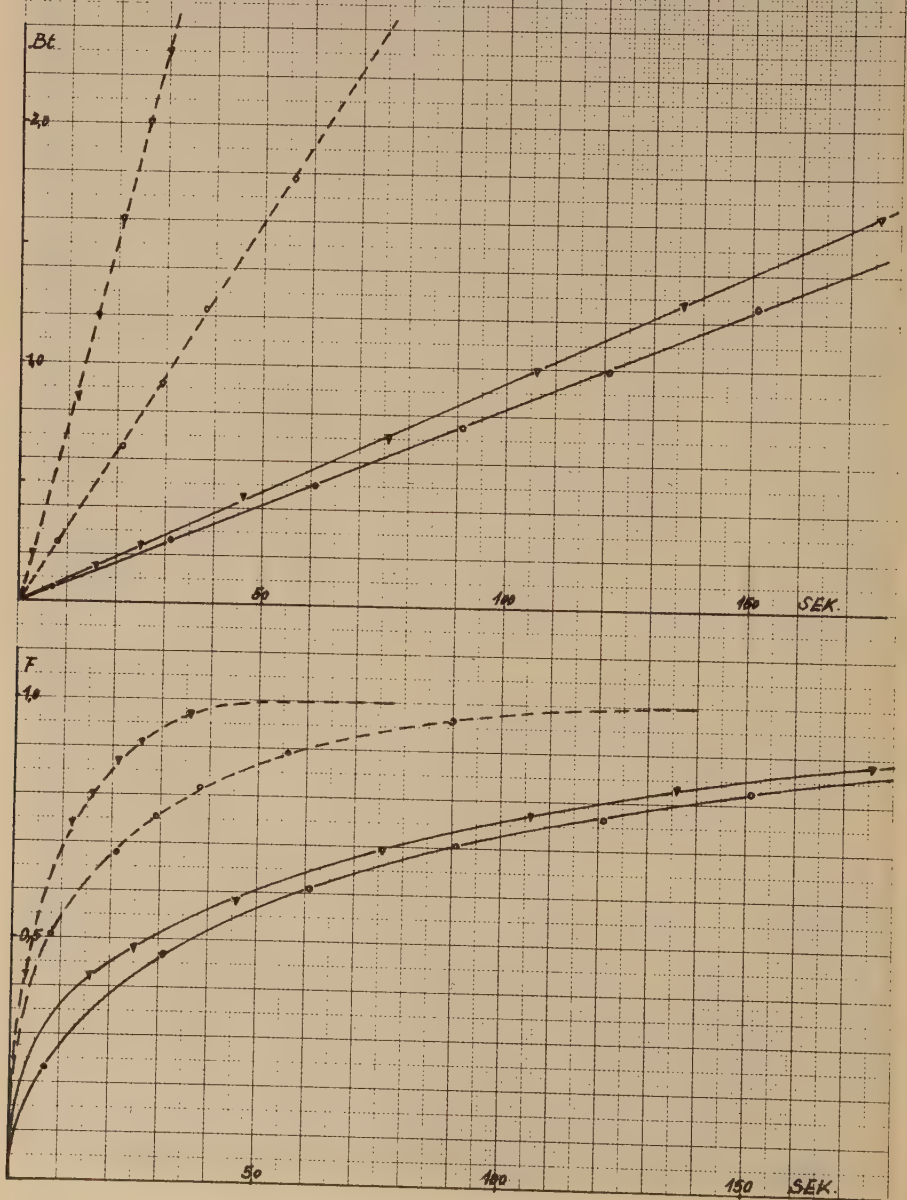
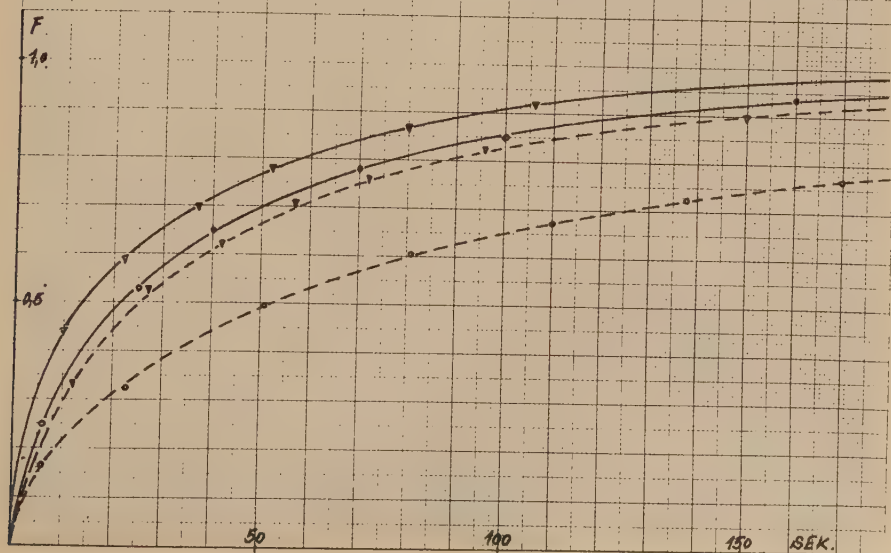
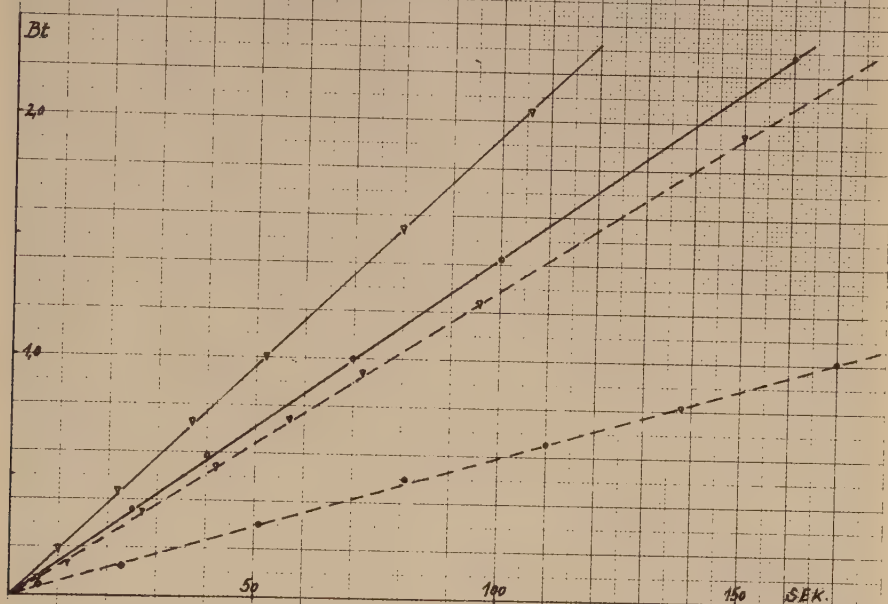


Abb. 10

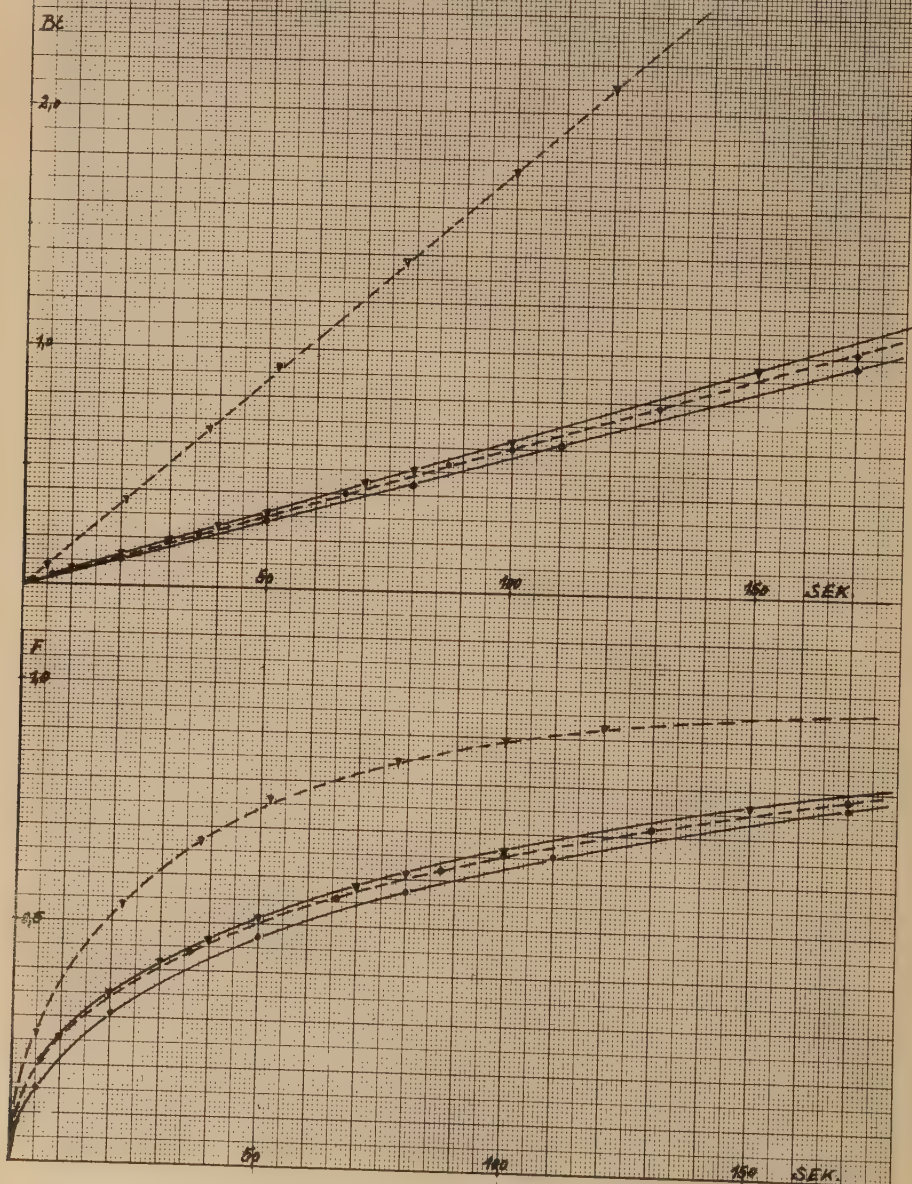
— CNO-AUSTR. — LEWATIT S-100
 1n NaCl + KR; 0°C , 40°C



- 30 -

Abb. 11

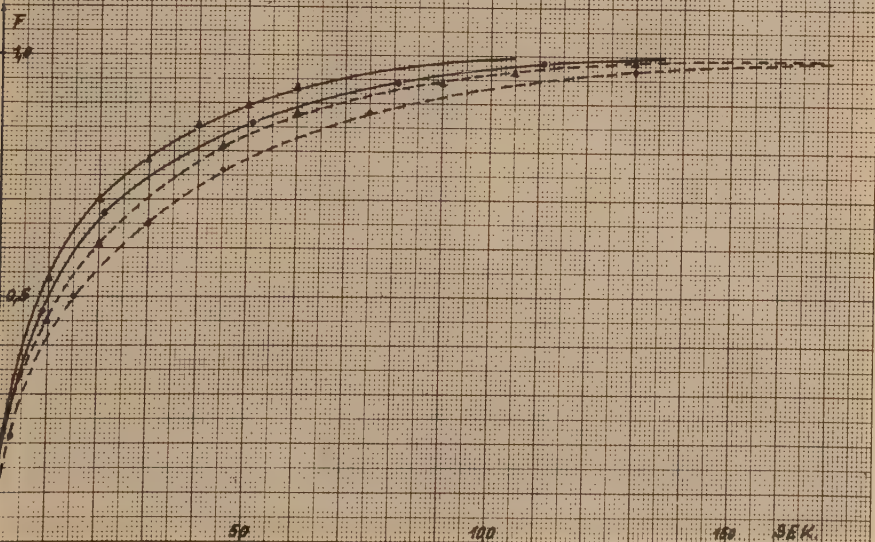
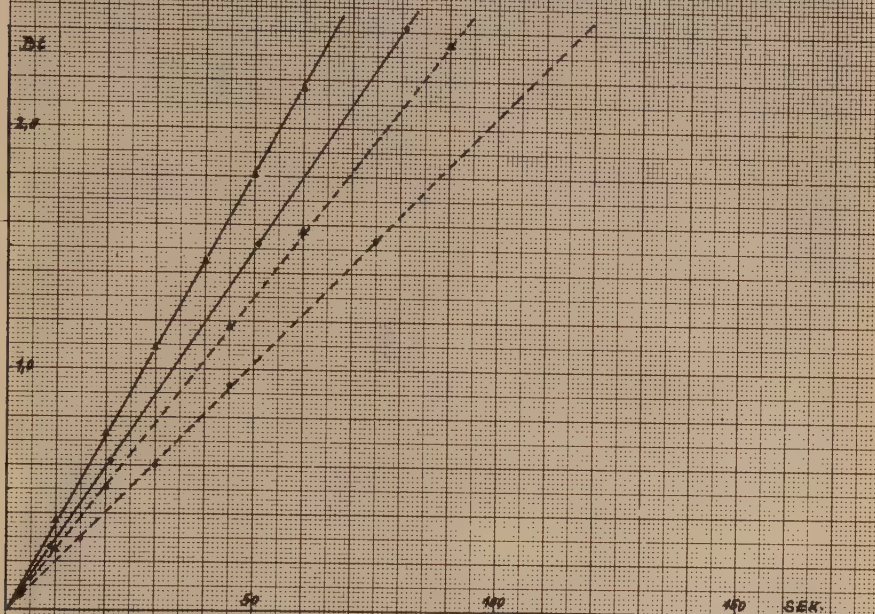
— CNO-AUST. — LEWATIT S 100
 Tr. NaCl + RLi ; $+20^{\circ}\text{C}$; $+40^{\circ}\text{C}$.



- 31 -

Abb. 12

— CNO-AUST., --- LEWATIT S 100.
 in LiCl + RNa₂, = 20°C, = 40°C.



Hinsichtlich der Genauigkeit muß erwähnt werden, daß man den Diffusionskonstanten mehr qualitativen Charakter zusprechen muß, da ja mit einer granulierten Fraktion gearbeitet werden mußte. Der mittlere Wert für den Radius eines Teilchens, mit dem dann die Diffusionskonstanten berechnet wurden, mußte angenommen werden. In einer granulierten Fraktion läßt sich nämlich der mittlere Wert der Teilchendurchmesser exakt nicht mehr bestimmen. Außerdem ist bei beiden Austauschern der Vernetzungsgrad nicht bekannt, so daß ein unmittelbarer Vergleich der Diffusionskonstanten nur mit Vorbehalt anzustellen ist. Trotz dieser Einschränkungen können wir jedoch feststellen, daß die Austauschgeschwindigkeit bei einem schwachsauren Austauscher in der Reihenfolge Li, Na, K abnimmt, während sie bei starksauren Austauschern in dieser Reihenfolge zunimmt. Offensichtlich hängt sie außerdem noch von der Ionenbeladung ab. Die Reaktion $\text{NaR} + \text{Li}^+$ läuft langsamer ab als die Reaktion $\text{KR} + \text{Li}^+$. Dies gilt für den CNO-Austauscher. Beim LEWATIT S 100, bei dem sich die Verhältnisse umkehren, läuft die Reaktion $\text{NaR} + \text{Li}^+$ etwas schneller als die Reaktion $\text{KR} + \text{Li}^+$. (Vergl. Tab. 3).

Berechnung der Aktivierungsenergie

Aus der Arrhenius'schen Gleichung

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (12)$$

erhält man durch Integration zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 , Ersatz der Geschwindigkeitskonstanten durch die

Diffusionskonstanten und Auflösung nach der Aktivierungsenergie E

$$E = R(\ln D_{T_2}^i - \ln D_{T_1}^i) \cdot (T_2 T_1 / T_2 - T_1) \quad (13)$$

Wandelt man nun den ln in einen log um und zieht den Umrechnungsfaktor mit dem R zusammen, so erhält man schließlich

$$E = 4,57(\log D_{T_2}^i - \log D_{T_1}^i) \cdot (T_2 T_1 / T_2 - T_1) \frac{\text{cal}}{\text{Mol}} \quad (14)$$

In der folgenden Tabelle 4 wurden für den CNO-Austauscher und für LEWATIT S 100 die Aktivierungsenergien für die einzelnen Reaktionen zusammengestellt:

Tabelle 4

Aktivierungsenergien

Austausch	E in kcal/gVal	
	CNO-Austauscher	LEWATIT S 100
LiR + K ⁺	0,800	0,760
KR + Li ⁺	0,750	0,914
LiR + Na ⁺	0,730	1,370
NaR + Li ⁺	0,745	1,557
KR + Na ⁺	0,569	1,915
NaR + K ⁺	0,595	2,080

Aus der Tabelle 4 entnimmt man, daß die Aktivierungsenergien für zwei sich entsprechende Reaktionen je -

weils nur wenig voneinander abweichen.

2. Die Untersuchungen an den Acrylsäuremethylester-Austauschern No. 4548 und No. 4549 zeigen folgende Ergebnisse:

a) Die Austauschgeschwindigkeit ist auch bei schwachsauren Austauschern vom Vernetzungsgrad abhängig und zwar nimmt sie mit steigender Vernetzung ab.

b) Die Austauschgeschwindigkeit ist von der Beladung der Austauschproben abhängig.

Diese zwei Aussagen sind sehr gut folgender Tabelle zu entnehmen, in die die einzelnen Diffusionskoeffizienten eingetragen sind (Tabelle 5).

Tabelle 5

Diffusionskoeffizienten

der Acrylsäuremethylester-Austauscher

Austausch	T°C	No 4548 mit 5% DVB	No. 4549 mit 8% DVB
RLi + H ⁺	20°	303,0 · 10 ⁻⁶ ($\frac{\text{cm}^2}{\text{sek}}$)	198,7 · 10 ⁻⁶ ($\frac{\text{cm}^2}{\text{sek}}$)
RNa + H ⁺	"	240,0 "	94,9 "
KR + H ⁺	"	69,6 "	64,5 "

3. Die Untersuchungen an dem hochporösen, starksauren Austauscher No.20/50 wurden so gestaltet, daß sie einen gewissen Vergleich mit den Versuchen von GRIMMIS zulassen. Wir

Abb. 13

Nr. 4548; 5% DVB.

— $1nHCl + RLi$; — $1nHCl + RK$; — $1nHCl + RNa$; $20^{\circ}C$

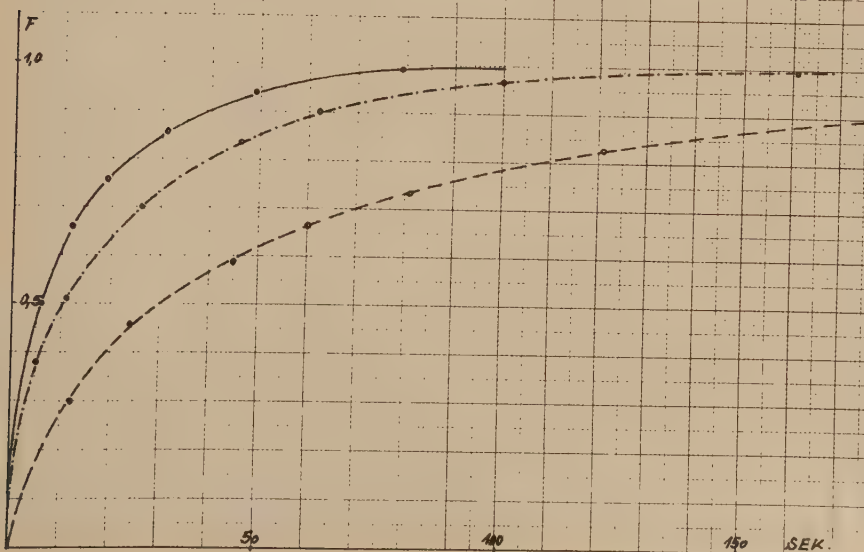
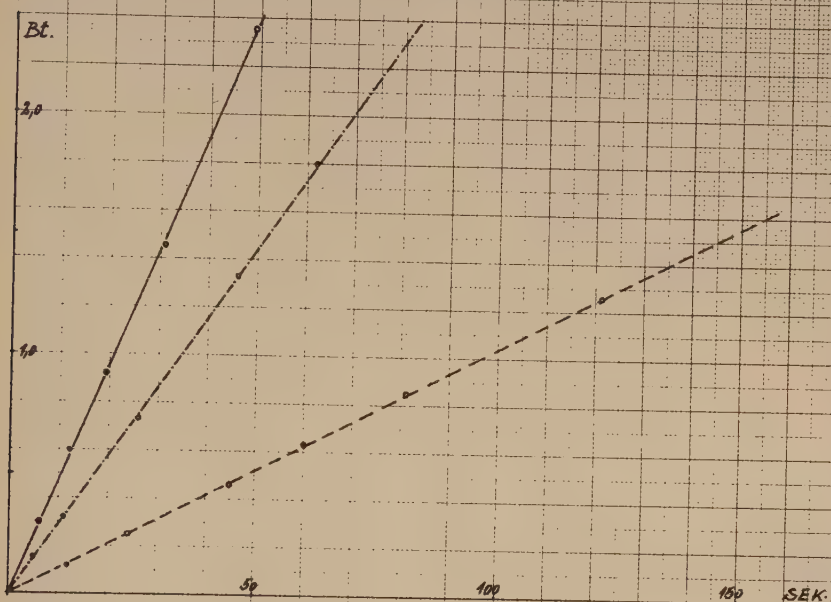
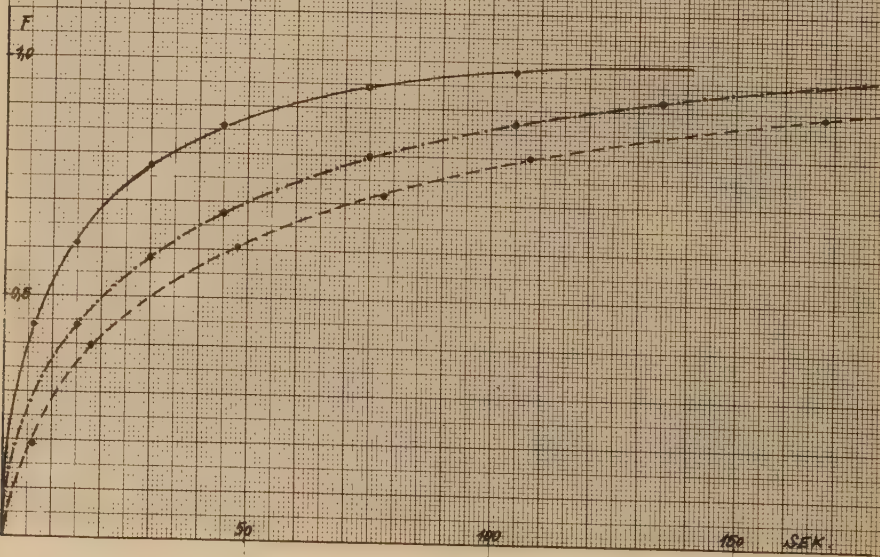
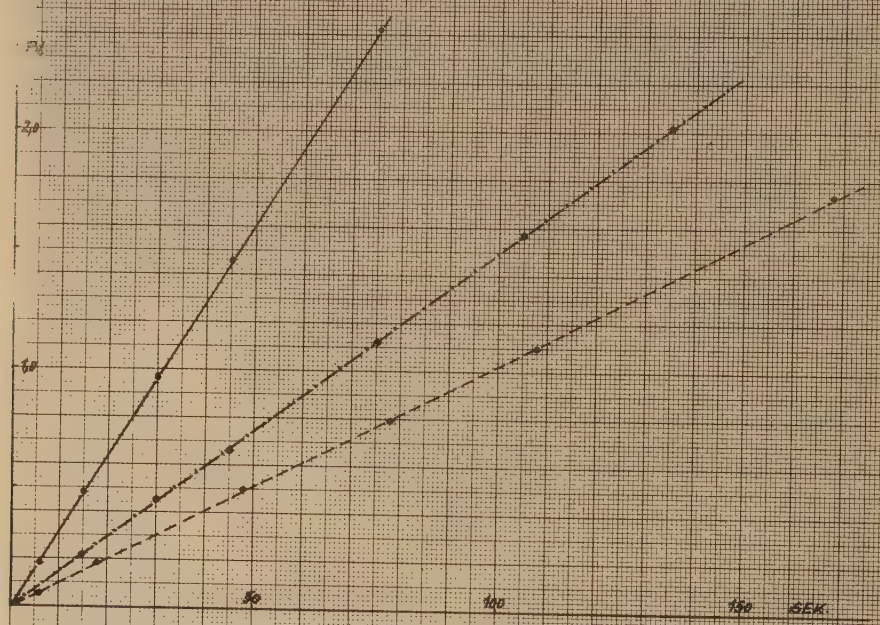


Abb. 14
№ 4549, 8% DVB

— $\text{HCl} + \text{R}_{12}$ — $\text{HCl} + \text{R}_{13}$ — $\text{HCl} + \text{DVB}$, 20°C.



tauschten also auch wasserstoffbeladenen Austauscher gegen die Alkalien aus und erhielten folgende Diffusionskoeffizienten, die man der Tabelle 6 entnehmen kann.

Tabelle 6.

Diffusionskoeffizienten

des hochporösen Polystyrolsulfonsäure-Austauschers

Austausch	T°C	Diff.Koeff.
RH + Li ⁺	20°	150,3 · 10 ⁻⁶ ($\frac{\text{cm}^2}{\text{sek}}$)
RH + Na ⁺	"	204,8 · 10 ⁻⁶ "
RH + K ⁺	"	282,0 · 10 ⁻⁶ "
RH + Rb ⁺	"	328,0 · 10 ⁻⁶ "
RH + Cs ⁺	"	355,0 · 10 ⁻⁶ "
RH + Li ⁺	35°	193,7 · 10 ⁻⁶ "
RH + Na ⁺	"	264,0 · 10 ⁻⁶ "
RH + K ⁺	"	364,0 · 10 ⁻⁶ "
RNa + K ⁺	20°	209,5 · 10 ⁻⁶ "
RNa + K ⁺	35°	245,8 · 10 ⁻⁶ "

In Tabelle 7 findet man die nach Gleichung (12) berechneten Aktivierungsenergien eingetragen.

Tabelle 7

Aktivierungsenergien E

des hochporösen Polystyrolsulfonsäure-Austauschers

Austausch	E in kcal/gVal
RH + Li ⁺	1,378
RH + Na ⁺	1,374
RH + K ⁺	1,382
RNa + K ⁺	2,070

Abb. 15
AUSTAUSCHER № 20/50

— $1n LiCl + RH$; $20^{\circ}C$; $+35^{\circ}C$.
--- $1n NaCl + RH$; $20^{\circ}C$; $+35^{\circ}C$.

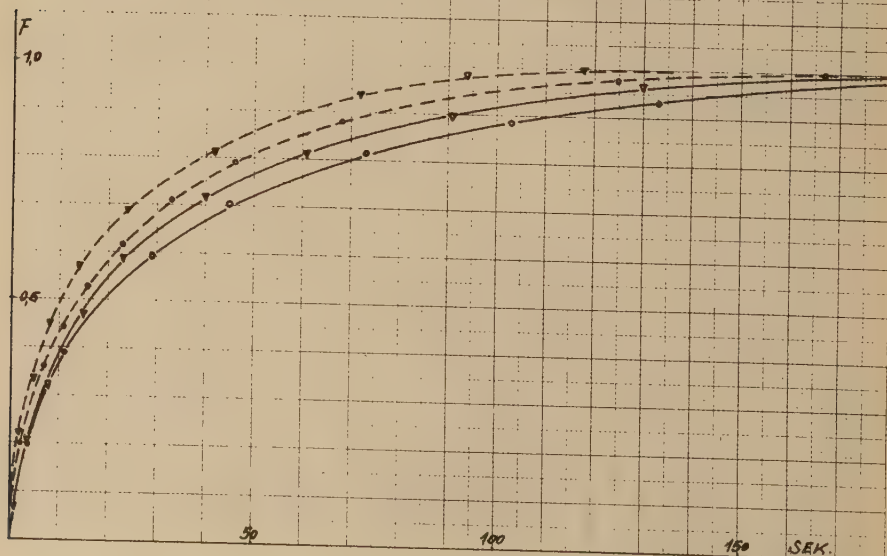
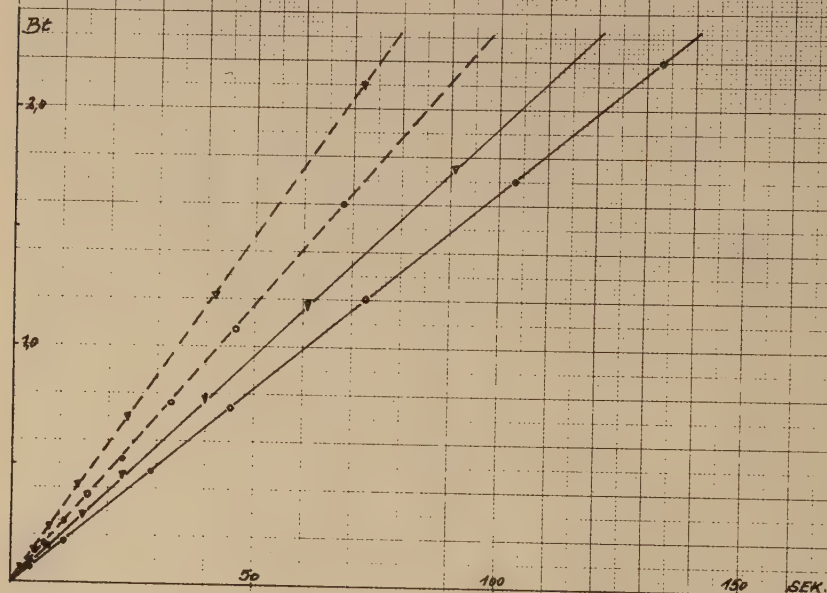


Abb. 16

AUSTAUSCHER N° 20450

— $1nKCl + RH$; $20^{\circ}C$; $235^{\circ}C$.
 - - $1nKCl + RNa$; $20^{\circ}C$; $235^{\circ}C$.

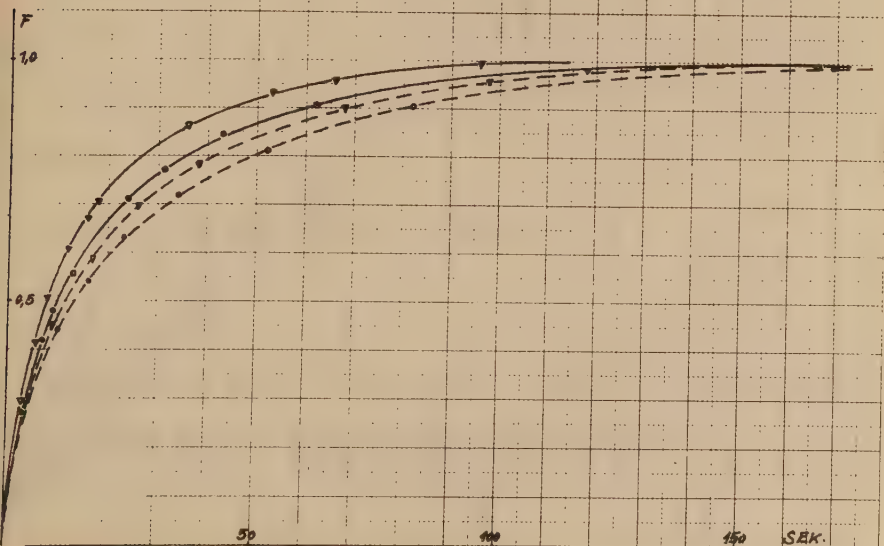
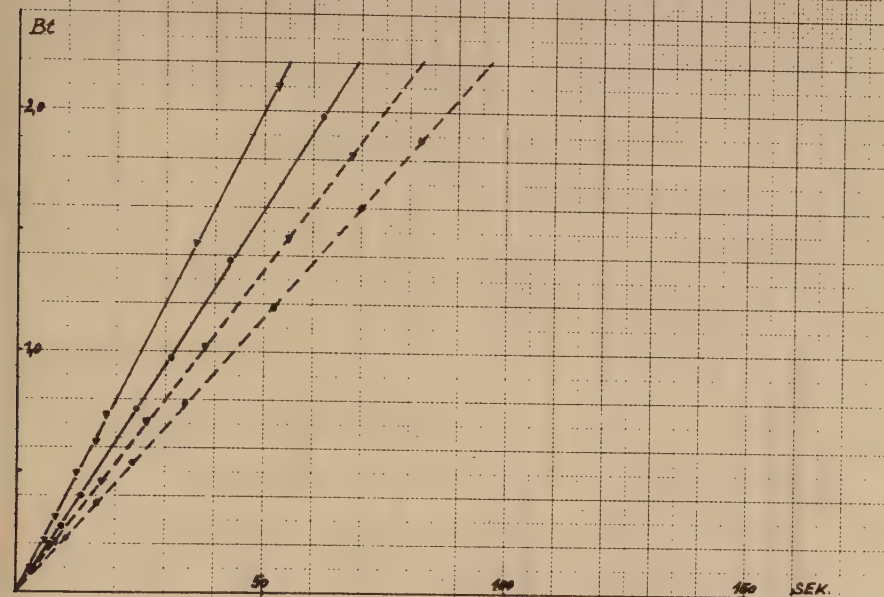


Abb. 17
AUSTAUSCHER N° 20450
In $XCl + RH$; $20^{\circ}C$.

Bt

-20

-70

$X=Cs, L=Rh, V=K,$

$X=Na,$

$X=Li,$

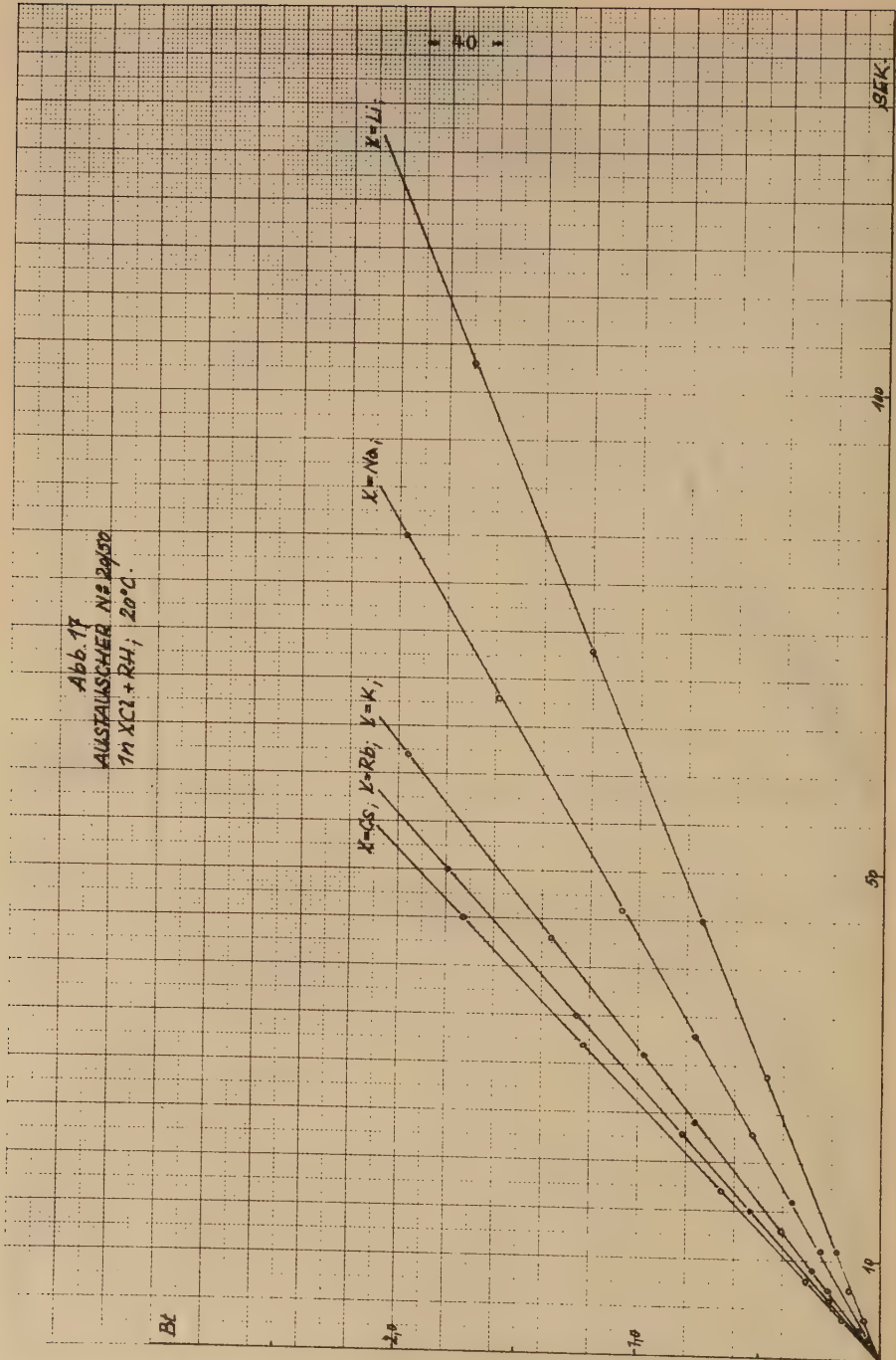
10

50

100

35K

40



Die Beladungswerte betrugen dabei 3,14 mVal/g für den wasserstoffbeladenen Austauscher und 1,31 mVal/g für die Natriumform der Proben, wobei bemerkt werden muß, daß die Beladung mit H^+ der mit Na^+ nicht äquivalent ist.

Die eingewogene Menge Austauscher betrug für alle Versuche 0,7 g bei 65 ml 1n Lösung. Nur bei den Versuchen mit LEWATIT S 100 betrug die Einwaage 1,2 g, während die Menge 1 n-Lösung jeweils 100 ml betrug.

2) Filmdiffusion

a) Theoretische Erörterungen:

Obzwar unsere Aufgabe vornehmlich darin bestand, die Kinetik in hohen Konzentrationsbereichen zu untersuchen, war es doch von Interesse, auch bei den schwachsauren Austauschern festzustellen, bis zu welchen Konzentrationsbereichen die Filmdiffusion reicht. Die von G.DICKEL (2) gefundene exakte Lösung der von ADAMSON und GROBMANN (4) abgeleiteten Differentialgleichung im Gebiet der Filmdiffusion hat die Form

$$(1 + \beta N_A^\infty) \ln \left(1 - \frac{N_B}{N_A^\infty}\right) - (1 + \beta \cdot \frac{N_A^\infty}{2N_A^\infty - 1}) \ln \left[1 - \frac{N_B}{N_A^\infty} (2N_A^\infty - 1)\right] = - \frac{a D_A}{\sqrt{K}} t \quad (15)$$

wobei $a = 0W/\sqrt{V_1}$, $\beta = (D_A/D_B K) - 1$ und N_A^∞ die Gleichgewichtskonzentration am Ende eines Austauschvorganges ist.

Ähnlich findet man für die umgekehrte Reaktion die Gleichung:

$$(1 + \beta' N_B^\infty) \ln \left(1 - \frac{N_B}{N_B^\infty}\right) - (1 + \beta' \cdot \frac{N_B^\infty}{2N_B^\infty - 1}) \ln \left[1 - \frac{N_B}{N_B^\infty} (2N_B^\infty - 1)\right] = - a D_B \sqrt{K} \cdot t \quad (16)$$

mit $B' = (D_B/D_A)K - 1$.

Die Massenwirkungskonstante K kann aus den N_A^∞ - Werten ermittelt werden. Da nämlich die Gesamtkonzentration der Ionen in der flüssigen Phase sich während eines Austauschprozesses nicht ändert, gilt

$$K = \frac{N_A^{\infty 2}}{(1 - N_A^{\infty})^2} \quad (17)$$

Den Wert N_A^∞ bzw. N_B^∞ berechnet man auf Grund der Überlegungen auf Seite 18 und nach Abb. 27

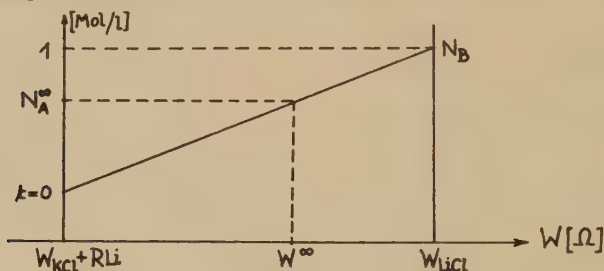


Abb. 27

$$\begin{aligned} |W^\infty - W_{KCl}| : x &= |W_{LiCl} - W_{KCl}| : 1 \quad \text{oder} \\ x &= |W^\infty - W_{KCl}| / |W_{LiCl} - W_{KCl}| \quad (18) \end{aligned}$$

Für N_B^∞ findet man durch Einsetzen der geeigneten Werte eine entsprechende Beziehung.

b) Experimentelle Durchführung und Ergebnisse.

Da in früheren Arbeiten (MEYER, GRIMMEIS) gezeigt worden war, daß bis zu Konzentrationsbereichen von 0,01 n die Filmdiffusion dominiert, wurden von uns Versuche bei Konzentrationen von 0,01 und 0,05 n bei jeweils 20° und 35° durchgeführt. Die Austauscherproben

waren hierbei so bemessen, daß die eingetragenen mVal gleich waren den in der Lösung vorhandenen.

Bei diesen Versuchen konnte die Gültigkeit der Gleichungen (15) und (16) für einen Konzentrationsbereich von 0,01 n nachgewiesen werden. Setzt man nämlich die gefundenen Meßwerte für N_A/N_A^∞ und N_B/N_B^∞ in die entsprechenden Gleichungen ein, dann müssen die Funktionswerte der Gleichung gegen die zu diesen Meßwerten gehörenden Zeiten aufgetragen, eine Gerade ergeben. Diese Gerade muß dann eine Steigung von $aD_A/\sqrt{K}$ bzw. $aD_B\sqrt{K}$ zeigen. Die erforderlichen D_A/D_B -Werte ermittelt man analytisch, indem man die Zeiten einander identisch setzt.

$$\frac{D_B}{D_A} = \frac{1}{\sqrt{K}} \cdot \frac{\ln(1-N_A/N_A^\infty) - \ln(1-N_B/N_B^\infty) + \{\ln[1+(N_A/N_A^\infty) \cdot b] - \ln[1-(N_B/N_B^\infty) \cdot b]\}}{\ln(1-N_B/N_B^\infty) - \ln(1-N_A/N_A^\infty) + \{\ln[1+(N_A/N_A^\infty) \cdot b] - \ln[1-(N_B/N_B^\infty) \cdot b]\}} / b \quad (19)$$

mit $b = 2 N_B^\infty - 1$. Dabei müssen N_A und N_B - Werte genommen werden, die jeweils zu gleichen Zeiten gehören. Die einander entsprechenden Werte entnimmt man den graphischen Darstellungen.

In Tabelle 8 sind die auf graphischem Wege gefundenen (N_B/N_B^∞) -Werte für den Austausch KCl + LiR bzw. LiCl + KR zusammengefaßt.

Tabelle 8

N_A/N_A^∞ 20°; 35°C:	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
N_B/N_B^∞ 20°	0,08	0,15	0,23	0,32	0,40	0,52	0,63	0,75	0,86
N_B/N_B^∞ 35°	0,08	0,18	0,28	0,37	0,48	0,58	0,69	0,78	0,88

Zu den vorgegebenen (N_A/N_A^∞) -Werten wurden aus der graphischen Darstellung die (N_B/N_B^∞) -Werte abgelesen, die jeweils zu denselben Zeiten gehören. Man entnimmt der Tabelle, daß die (N_B/N_B^∞) -Werte mit steigender Temperatur größer werden. Dieses Anwachsen entspricht durchaus der Gleichung (19), wenn man nämlich bedenkt, daß zwar die N_B^∞ -Werte Funktionen der Temperatur sind, die D_B/D_A -Werte aber konstant sein sollen. In der nun folgenden Tabelle wurden die D_B/D_A -Werte für die angegebene Reaktion bei jeweils zwei Temperaturen und für je zwei verschiedene (N_A/N_A^∞) -Werte angegeben.

Tabelle 9

Temperatur	20°	20°	35°	35°
N_A/N_A^∞	0,5	0,7	0,5	0,7
N_B/N_B^∞	0,4	0,6	0,48	0,69
D_B/D_A	0,483	0,378	0,476	0,370

Aus der Tabelle 9 ersieht man, daß die D_B/D_A -Werte zwar bei verschiedenen Temperaturen, jedoch gleichen N_A/N_A^∞ -Werten als konstant anzusehen sind, daß sie jedoch im Verlauf der Reaktion einen Gang haben (Vergl. hierzu BÜRKHOLZ, Diplomarbeit)

Zeigen die Abb. 18-20 die Ergebnisse in einem Konzentrationsbereich von 0,01 n, so sind die Abb. 21-23 die graphische Darstellung der Ergebnisse in einem Konzentrationsbereich von 0,05 n. Die Gleichungen (15) und (16), genau wie eben behandelt, ergeben nunmehr allerdings keine Gerade mehr. Man befindet sich also jetzt in einem Konzentrationsbereich, in dem - wenigstens am Anfang der Reaktion - die Filmdiffusion allein nicht mehr der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist. Von einem Dominieren der Filmdiffusion kann man also nur bei Konzentrationen bis 0,01 sprechen.

Außerdem sieht man an Hand der graphischen Darstellung, daß die Reaktionszeiten jetzt kürzer sind, als bei einer Konzentration von 0,01 n. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also in den Bereichen niederer Konzentrationen von derselben abhängig.

Diskussion der Ergebnisse

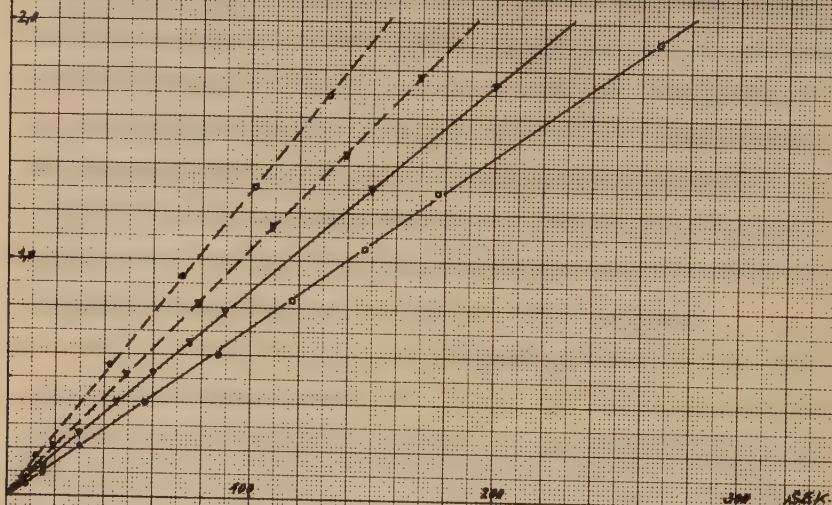
Auf Seite 24 haben wir gesehen, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Ionenart der flüssigen Phase bei schwachsauren Austauschern gerade umgekehrt verhält, wie bei den starksauren Austauschern. Eine Erklärung kann man vielleicht in folgender Überlegung von BUSER (11) erblicken:

Die wesentlichen Bestandteile des Austauschers sind seine ionogenen Gruppen, die Festionen. Die chemische Natur der Festionen bestimmt weitgehend die Affinität des Austauschers für die Gegenionen, was besonders bei Kationenaustauschern zum Ausdruck kommt. Bei Sulfonsäureharzen nimmt die Affinität für die Alkaliionen vom Li^+ zum K^+ zu. Bei Phenoxy-

Abb. 18
CNO-AUSTAUSCHER

— 0,01M KCl + RNa; = 20°C, v. 35°C
- - - 0,01M NaCl + RK; = 20°C, v. 35°C

$f(Na), f(Nb)$



N/N^0

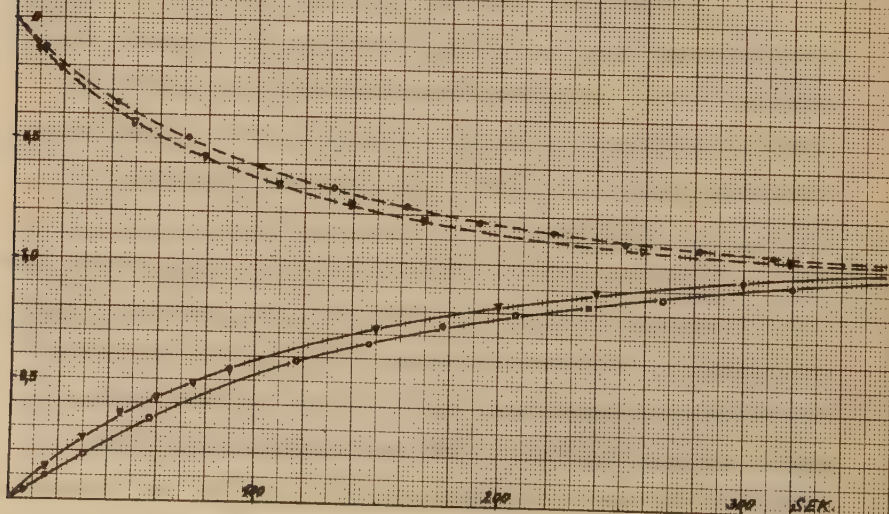


Abb. 19.
CNO-AUSTAUSCHER

— 0,01n KCl + RLi; 20°C; ▽ 35°C
- - - 0,01n LiCl + RK; 20°C; ○ 35°C

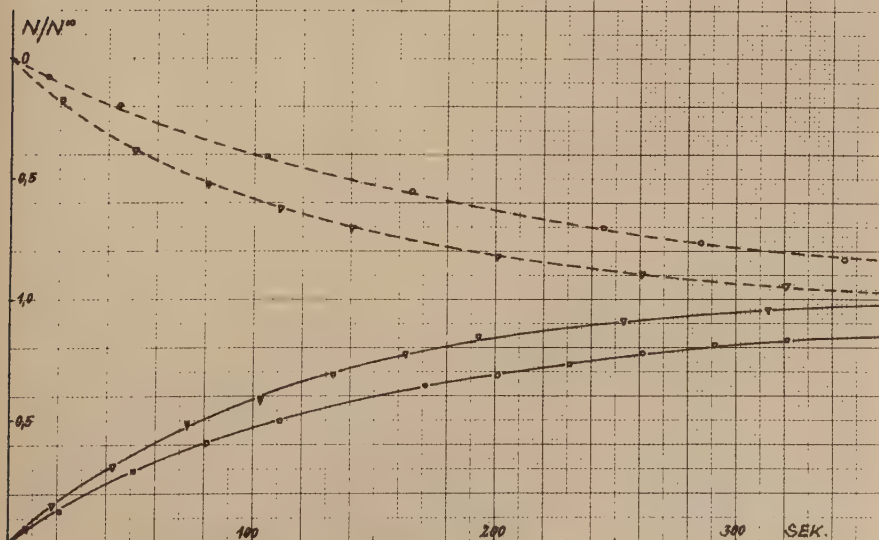
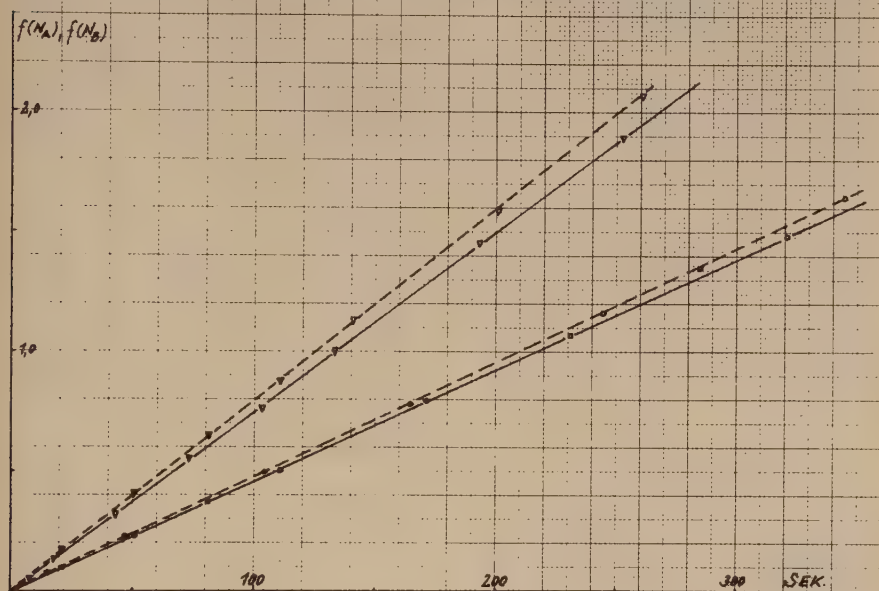


Abb. 20
CNO-AUSTAUSCHER

— 0,01M NaCl + RNA; -20°C, +35°C.
- - 0,01M LiCl + RNA; -20°C, +35°C.

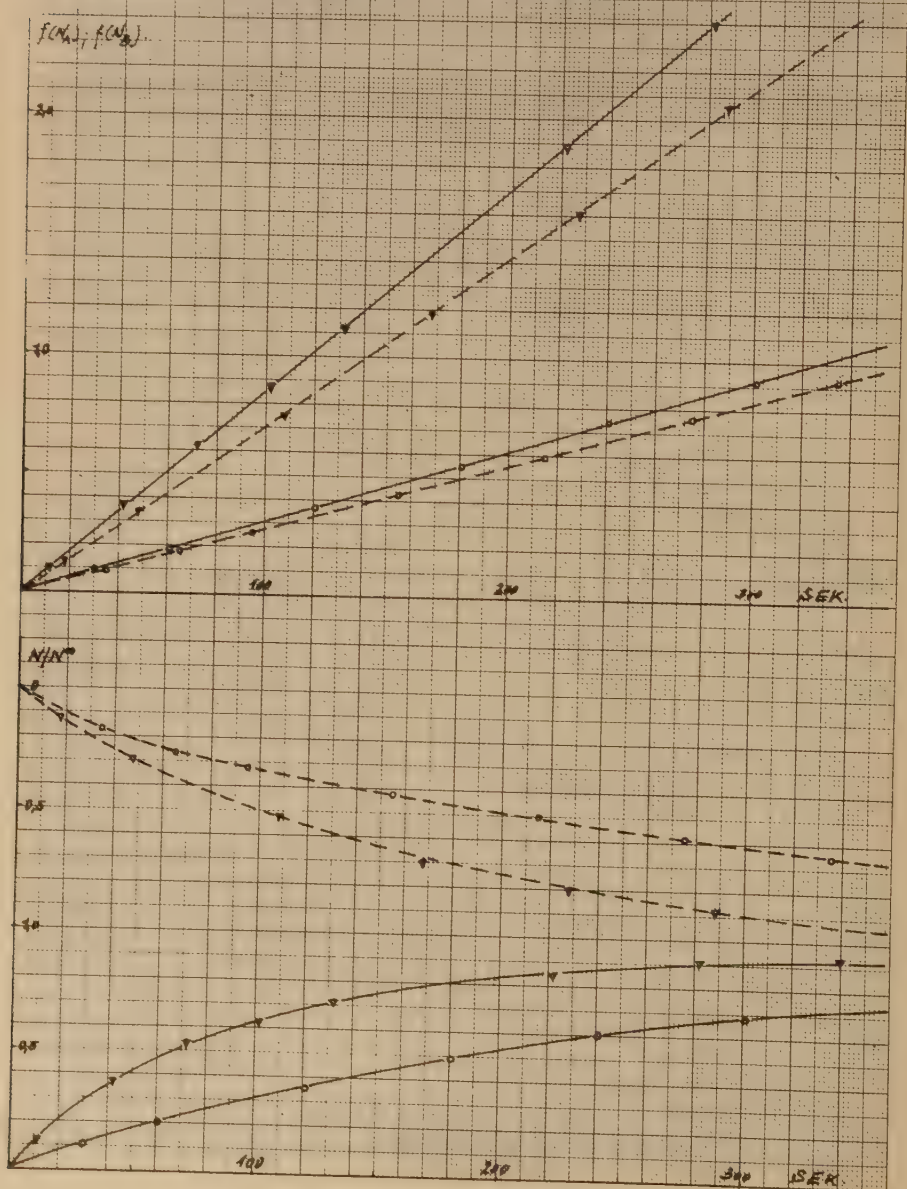
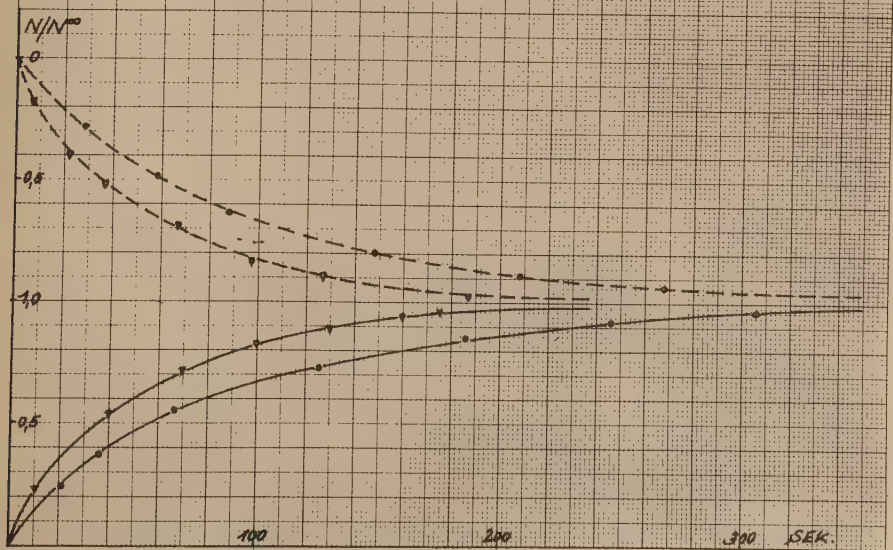
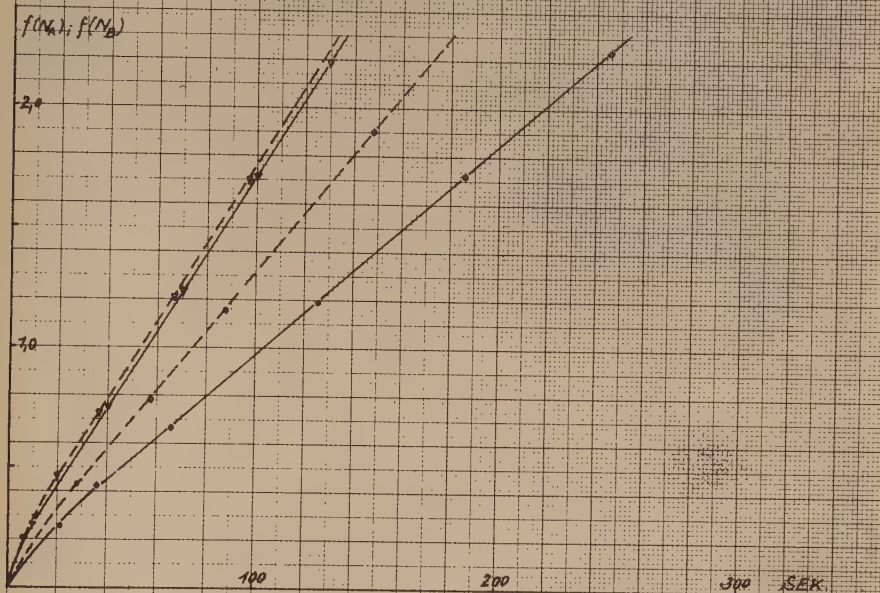


Abb. 21
CNO-AUSTAUSCHER

— 0,05 M LiCl + RNA; 020°C, 035°C
-- 0,05 M NaCl + RLi; 020°C, 035°C



- 50 -

Abb. 22
CNO-AUSTAUSCHER

— 0,05 NaCl + RK; 0°C , $+35^{\circ}\text{C}$
- - 0,05 KCl + RNA; 0°C , $+35^{\circ}\text{C}$

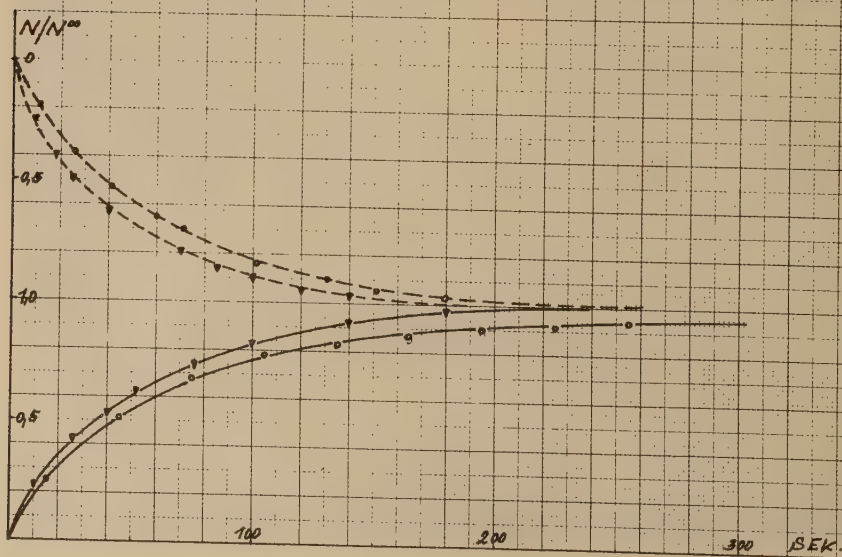
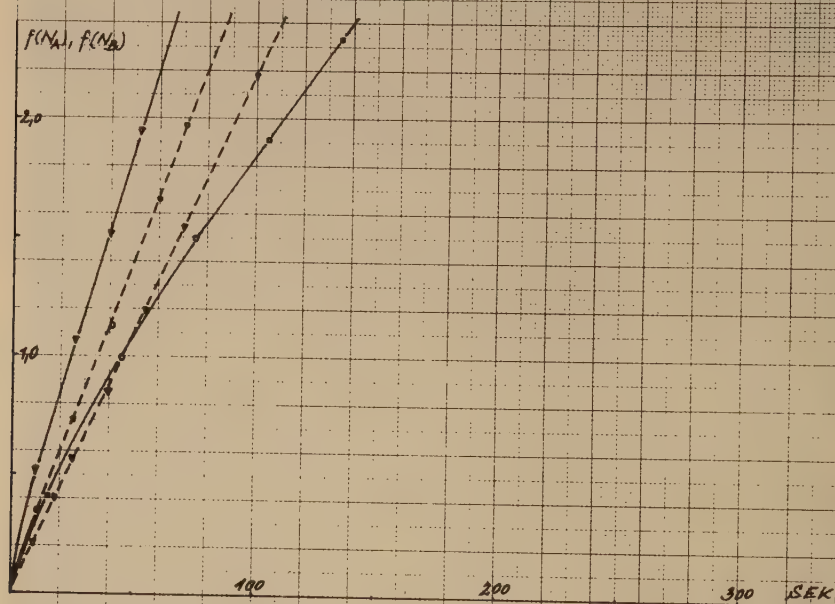
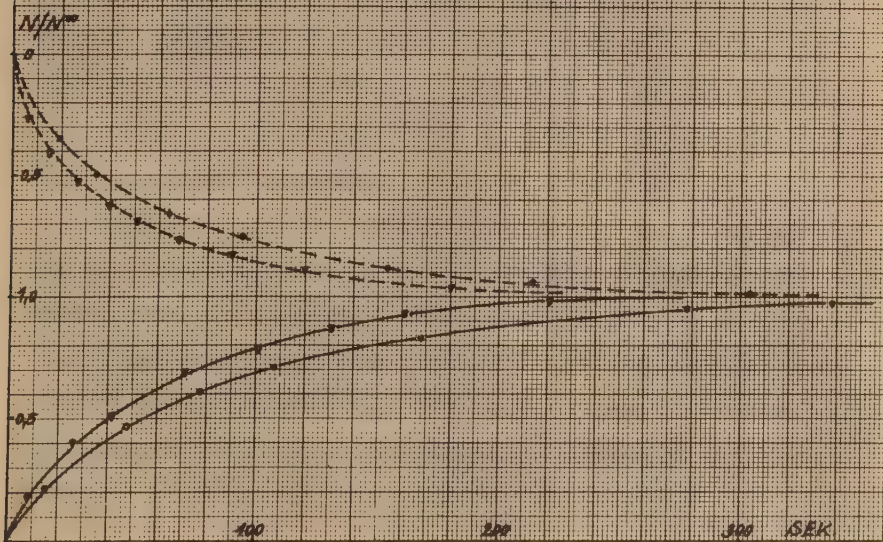
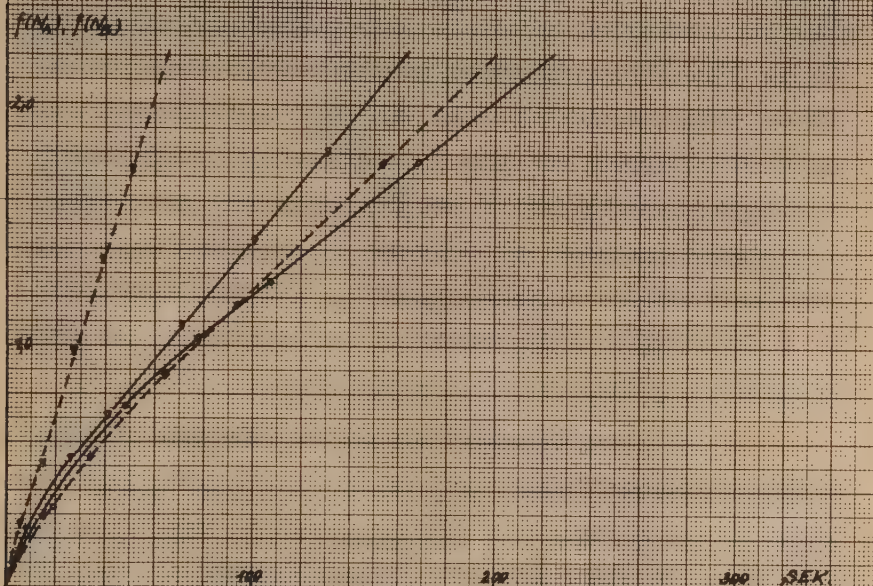


Abb. 28
CNO-AUSTAUSCHER

— 0,05nKCl + DK; $\circ 20^\circ\text{C}$, $\times 35^\circ\text{C}$
- - 0,05nKCl + DLi; $\circ 20^\circ\text{C}$, $\times 35^\circ\text{C}$



essigsäureharzen (CNO-Austauscher) sind diese Affinitätsverhältnisse gerade umgekehrt. Dieses Ergebnis hatten auch BREGMANN (12) und MURATA bei Phosphonsäureharzen gefunden. Diese Umkehr in den Affinitätsverhältnissen hängt mit der polarisierenden Wirkung der Kationen und der Polarisierbarkeit der anionischen Gruppen zusammen. Die Reihenfolge abnehmender Polarisierbarkeit ist: $\text{COO}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{H}_2\text{O} > \text{SO}_4^{2-}$. Das kleine Li^+ -Ion übt im Gegensatz zum großen K^+ -Ion eine stark polarisierende Wirkung aus. Es bevorzugt H_2O vor SO_4^{2-} , aber COO^- (PO_4^{3-}) vor H_2O , was die Umkehr in der Reihenfolge der Affinität erklärt. (Vergl. auch BREGMANN (13)).

An Hand der Tabelle 5 erkennt man ferner, daß die Austauschgeschwindigkeit auch von der Beladung der Proben abhängt, wenn die Ionenart der flüssigen Phase immer dieselbe ist. Dieses Ergebnis läßt sich einfach dadurch erklären, daß jeder Ionenart eine spezifische Diffusionskonstante zugeordnet werden kann. Da bei schwachsauren Austauschern die Diffusionskonstante bei Li^+ größer ist, als die des K^+ , ist also auch der Austausch $\text{RLi} + \text{H}^+$ schneller als $\text{RK} + \text{H}^+$.

Tabelle 5 läßt weiter erkennen, daß auch beim schwachsauren Austauscher der Vernetzungsgrad des Austauschengerüstes hinsichtlich der Austauschgeschwindigkeit von Bedeutung ist. Da mit steigender Vernetzung die Maschen des Gerüsts enger werden, ist leicht einzusehen, daß bei hohen Vernetzungsgraden der Austausch langsamer ist als bei niederen Vernetzungsgraden. Schwachsaure Austauscher verhalten sich also hinsichtlich der Vernetzung analog den starksauren

Austauschern. (Vergl. Diplomarbeit von BÜRKHOLZ (8)).

Die Aktivierungsenergien, die wir in der vorliegenden Arbeit gefunden haben, stimmen zwar nicht mit den von MEYER (3) und v. NIECIECKI (9) gefundenen 5 kcal/Mol überein, wohl aber mit dem Wert, der sich aus den GRIMMEISSchen Messwerten für die Reaktion $\text{RH} - \text{Na}^+$ zu ca 1,5 kcal/Mol errechnen läßt. In weiterer guter Übereinstimmung liegt auch der Wert, den SUGAI und FURUICHI (14) an DOWEX 50 bei der Selbstdiffusion von Calcium gefunden hatten. Ihr Wert stellt sich auf 1,4 kcal/Mol. (Vergleiche mit Tabelle 7)

Eine Erklärung des Unterschiedes in den Aktivierungsenergien kann man in den folgenden Überlegungen sehen.

Die, durch Versuche im Gebiet der Filmdiffusion ermittelten Aktivierungsenergien beziehen sich auf die Diffusion freier Ionen im Wasser. Die Aktivierungsenergie ist hier also ein Maß für den Energiebetrag, den man aufwenden muß, um ein freies Ion durch einen Wasserfilm hindurchtreten zu lassen. Anders verhält es sich mit der Aktivierungsenergie bei der Partikeldiffusion. Da hierbei im Austauscherkorn eine sehr hohe Ionenkonzentration vorliegt, sind praktisch alle vorhandenen Wassermoleküle bereits gerichtet. Zwischen den Me^+ -Ionen besteht also keine trennende Wasserschicht. Die Aktivierungsenergie, die man hier errechnet, stellt nunmehr die Energie dar die nötig ist, um einen Austausch des an die funktionelle Gruppe gebundenen Me_1 -Ions mit dem entsprechenden austauschenden Me_2 -Ion vorzunehmen.

Eine etwas andere Überlegung geht von einer qualitativ-energetischen Betrachtung aus. In verdünnten Lösungen im Gebiet der Filmdiffusion also, kann man jedem freien Ion eine bestimmte Potentialkurve zuschreiben (Abb.34). Läuft dagegen ein gleichsinnig geladenes Ion an, so muß seine kinetische Energie so groß sein, daß die durch die gleichen

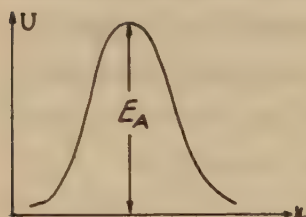


Abb.34

Ladungen hervorgerufene Abstoßung E_A kompensiert wird. Befindet man sich dagegen, wie im Gebiet der Partikeldiffusion, in einer sehr hohen Ionenkonzentration, so wird die Potentialkurve von jedem Ion

durch seine Umgebung weitgehend gestört sein. Läuft nun ein Ion gegen diesen Potentialberg an, so wird jetzt die Abstoßung wesentlich kleiner sein. Sie beträgt nur noch den Wert E'_A (Abb.35). Die Aktivierungsenergien, die MEYER (3) und v. NIECIECKI (9) gefunden haben, stehen also nicht im Widerspruch zu unseren Ergebnissen. Aus der Tatsache, daß die

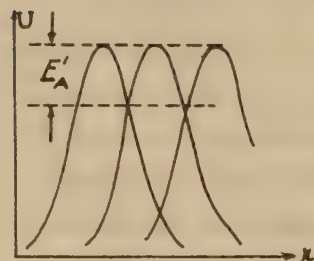


Abb.35

Aktivierungsenergien zweier sich entsprechender Reaktionen nur eine kleine Differenz zeigen, kann man den Schluß ziehen, daß die Wärmetönung bei einem Austauschprozeß gering ist, ein Ergebnis das auch DEGENHART (7) gefunden

hatte.

Nun noch eine Bemerkung zu den Messungen am hochporösen Austauscher. Ein Vergleich der von uns gefundenen

Diffusionskoeffizienten an diesem Austauscher, mit den nach den Messungen von GRIMMEIS (5) am LEWATIT S 100 berechneten Diffusionskoeffizienten (Tabelle 10) zeigt, daß diese Werte einander entsprechen. Die größeren Werte des LEWATIT S 100 resultieren aus dem Umstand, daß der DVB-Gehalt des LEWATIT S 100 rund 10 % beträgt, wogegen der von uns benutzte hochporöse Austauscher einen DVB-Gehalt von rund 20 % aufweist. Der hochporöse Austauscher No. 4586,20/50 dürfte somit in hohen Konzentrationsbereichen hinsichtlich der Austauschgeschwindigkeit dem LEWATIT S 100 ziemlich äquivalent sein.

Tabelle 10

Diffusionskoeffizienten

Austausch	T°C	No.4586 20/50	T°C	LEWATIT S 100
RH + Li ⁺	20°	150,3 · 10 ⁻⁶ ($\frac{\text{cm}^2}{\text{sek}}$)	25°	235,1 · 10 ⁻⁶ ($\frac{\text{cm}^2}{\text{sek}}$)
RH + Na ⁺	"	204,8 "	"	402,0 "
RH + K ⁺	"	282,1 "	"	641,5 "
RH + Rb ⁺	"	328,2 "	"	715,2 "
RH + Cs ⁺	"	355,4 "	"	788,7 "

Zusammenfassung der Ergebnisse.

- 1) Die Austauschgeschwindigkeit beim schwachsauren Austausch wird bei Konzentrationen kleiner als 0,01 n von der Filmdiffusion bestimmt.
- 2) Die Austauschgeschwindigkeit an schwachsauren Austauschern wird bei Konzentrationen größer und gleich 1 n von

der Partikeldiffusion bestimmt.

- 3) Die Austauschgeschwindigkeit bei schwachsauren Austauschern ist bei Konzentrationen größer als 1 n von der Außenkonzentration unabhängig.
- 4) Die Reihenfolge der Kationenaufnahme ist bei schwachsauren Kunstharzaustauschern im Falle der Partikeldiffusion $Li > Na > K$.
- 5) Die Austauschgeschwindigkeit ist auch beim schwachsauren Austauscher vom Vernetzungsgrad abhängig.
- 6) Die Austauschgeschwindigkeit ist von der Beladungsart des Austauschers abhängig.
- 7) Die Austauschgeschwindigkeit beim schwachsauren Austauscher ist in allen Konzentrationsbereichen auch von der Temperatur abhängig.
- 8) Die Ionenzuordnung der Diffusionskonstanten ist erlaubt.

L i t e r a t u r .

- (1) E. BOXD, W. ADAMSON u. S. MYERS, J.Am.Chem.Soc. 64, 1947,
2836
- (2) G. DICKEL u. A. MEYER, Z.f.Elektrochemie 57, 1953, 901
- (3) A. MEYER, Dissertation München 1951
- (4) A.W. ADAMSON u. J.J.GROSSMANN, J.Chem.Phys. 17, 1949, 1002
- (5) GRIMMEISS, Dissertation München 1957
- (6) SPILNER, J.f. Chemieingenieur-Technik, Heft 1, 1957
- (7) DEGENHART, Dissertation München 1956
- (8) BÜRKHOLZ, Diplomarbeit München 1957
- (9) L.v. NIECIECKY, Dissertation München 1955
- (10) GRIESBACH, Z.f. Elektrochemie 57, 1953
- (11) BUSER W., Ionenaustauscher im Laboratorium und in der
Industrie, 1955, Festschrift d. Schweiz.
Chem. Verb.
- (12) BREGMANN J. und MURATA Y., J.Am.Chem.Soc. 74 (1952) 1867
- (13) BREGMANN J.J., Am. N.Y. Acad.Sci. 57 (1954) 125
- (14) SUGAI S. und FURUCHI J., J.Chem.Phys. 23, 1181 (1955)

Lebenslauf

Ich, Erwin H ü b n e r , wurde am 18. Februar 1930 in Rothau, Kreis Graslitz in Böhmen, als Sohn des Betriebsbuchhalters Erwin Hübner und seiner Ehefrau Maria, geborene Schnabl, geboren.

In meinem Heimatorte besuchte ich vier Klassen Volksschule. Mit dem Schuljahr 1940/41 trat ich in die Oberrealschule in Graslitz ein. An dieser Anstalt besuchte ich fünf Klassen bis zum Dezember 1944. Dann wurde der Unterricht eingestellt und nach der Rückgliederung des Sudetenlandes an die C.S.R. nicht mehr aufgenommen. Ich mußte nun bis zum Oktober 1945 Zwangsarbeit am Straßenbau leisten. Anschließend war ich bis zum April 1946 in einer Musikinstrumentenfabrik beschäftigt. In jenem Monat wurde ich mit meinen Eltern nach Bayern ausgesiedelt und in die Gemeinde Attel, Kreis Wasserburg eingewiesen. Ich besuchte dann die Oberrealschule in Wasserburg, trat 1949 in die achte Klasse der Oberrealschule in Rosenheim über und legte an dieser Anstalt im Juni 1950 die Reifeprüfung ab. Im Jahre 1951 begann ich an der Universität München das Studium der Naturwissenschaften. Im Februar 1956 bestand ich die Vordiplomprüfung für Physiker. Im November 1956 begann ich mit den experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Dissertation.

